

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS
POR HALOPIRIMIDINAS E PIRIDINA

CURITIBA
2013

ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR HALOPIRIMIDINAS E PIRIDINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA
2013

B565e

Barbosa, Alessandra de Souza

Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina / Alessandra de Souza
Barbosa. – Curitiba, 2013.

99f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

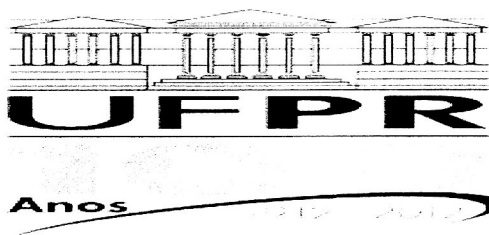
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2013.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega.

Bibliografia: p. 91-99.

1. Halopirimidinas. 2. Espalhamento (Física). 3. Elétrons - espalhamento. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 539.758






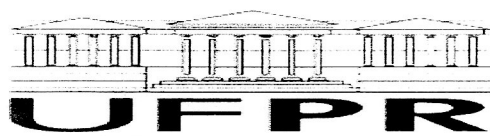
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: **ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR HALOPIRIMIDINAS E PIRIDINA**.

Curitiba, 25 de julho de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Márcio T. do Nascimento Varella (IF-USP)		<u>A</u>



Anos 1912 2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br




DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR HALOPIRIMIDINAS E PIRIDINA

ALUNA

ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 25 de julho de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir à candidata o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Márcio T. do Nascimento Varella (IF-USP)		<u>A</u>

Agradecimentos

À minha mãe Angela pela paciência (que eu sempre tento encontrar o limite) e por sempre acreditar em mim; também agradeço às minhas irmãs Aline e Altina;

ao Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação, pelos cafés e pelo exemplo [é importante ressaltar que não se trata do mesmo exemplo que, talvez (eu disse talvez!), outros alunos tenham];

ao Prof. Dr. Thiago Corrêa de Freitas pela ajuda, especialmente pelo excelente serviço de atendimento *on line* na Central de Atendimento VS Inc.;

ao Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez pelas verdades que só ele diz (e que magoam na hora, mas muito ajudam);

aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular, dentre os quais cito o Flávio e o Diego juntos comigo na tentativa de infartar o orientador;

aos professores José Freire, Sérgio Sanchez, Márcio Varella e Romarly da Costa pelas correções e sugestões na dissertação;

ao Prof. Dr. Carlos Carvalho pelo suporte computacional;

ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional;

aos colegas da pós-graduação: Alan (picuinha) pelas listas de exercícios, conversas e piadas; Clarice, Alexandra, Andréa pelo almoço, McDonald's e conversas produtivas; ao Guilherme por me apoiar na luta por uma sala mais arejada. E de modo especial, a todos eles, por nunca terem me jogado pela janela, embora algumas vezes (talvez) eu tenha dado motivo...

aos colegas da graduação, dentre as quais eu menciono a Fernanda que, embora tenha seguido por caminhos obscuros, não posso deixar de agradecer pelos potes de paçoca, fundamentais para a manutenção da minha forma; e também a Giovana e a Tanara, pelas jogatinas;

ao João (em memória);

à CAPES pelo dinheirinho.

Resumo

Neste trabalho são apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por halopirimidinas e por piridina. Para os cálculos de espalhamento foi empregado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Uma halopirimidina é obtida a partir da pirimidina ($C_4H_4N_2$) substituindo um hidrogênio da posição 2 ou 5 por um halogênio. Neste trabalho foram estudadas as halopirimidinas 2-cloropirimidina ($2-ClC_4H_3N_2$), 5-cloropirimidina ($5-ClC_4H_3N_2$), 2-bromopirimidina ($2-BrC_4H_3N_2$), 5-bromopirimidina ($5-BrC_4H_3N_2$), 2-iodopirimidina ($2-IC_4H_3N_2$) e 5-iodopirimidina ($5-IC_4H_3N_2$). O objetivo principal desta dissertação consiste em obter as posições em energia onde ocorrem ressonâncias (aprisionamento temporário do elétron incidente) nessas moléculas. Para todas as halopirimidinas são apresentadas seções de choque integrais e diferenciais. Para as bromopirimidinas e 2-cloropirimidina há resultados experimentais para as posições das ressonâncias disponíveis na literatura. No geral, os resultados teóricos apresentados aqui estão em bom acordo com os dados experimentais. Para a 5-cloropirimidina e para as iodopirimidinas não há dados disponíveis mas, com o auxílio de cálculos de estrutura eletrônica, foi possível estimar as posições das ressonâncias usando relações empíricas de escala. São comparadas as seções de choque entre os diferentes isômeros de cada uma das moléculas e entre as que tem halogênios diferentes na mesma posição. Além das halopirimidinas também foram obtidas seções de choque e posições das ressonâncias para a piridina. Esta se dá a partir de uma substituição de um grupo C-H no anel benzênico por um nitrogênio. O orbital vazio de mais baixa energia do benzeno é degenerado. Ao substituir o grupo C-H por um N a degenerescência é removida, dando origem a dois orbitais na piridina, que são os responsáveis pelas duas primeiras ressonâncias. As posições das ressonâncias

obtidas neste trabalho foram comparadas aos dados disponíveis na literatura para este alvo molecular. Em geral, há um bom acordo entre os resultados teóricos e as posições obtidas experimentalmente. Também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para a piridina, e estimadas as posições das ressonâncias usando leis de escala. Ainda, as seções de choque diferenciais (SCDs) calculadas nesta dissertação para a piridina foram comparadas a dados experimentais do benzeno, pirimidina e pirazina, e também a dados calculados para o benzeno, disponíveis na literatura. As seções de choque diferenciais calculadas e experimentais apresentam semelhanças nas energias consideradas.

Palavras-chave: Halopirimidinas, piridina, ressonâncias, método multicanal de Schwinger

Abstract

In this work calculated cross sections for electron elastic scattering by halopyrimidines and pyridine are presented. The Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials from Bachelet, Hamann and Schlüter, at static-exchange and static-exchange plus polarization approximations was employed. When a hydrogen is substituted in position 2 or 5 in pyrimidine, the result is a halopyrimidine. In this work six halopyrimidines: 2-chloropyrimidine ($2\text{-ClC}_4\text{H}_3\text{N}_2$), 5-chloropyrimidine ($5\text{-ClC}_4\text{H}_3\text{N}_2$), 2-bromopyrimidine ($2\text{-BrC}_4\text{H}_3\text{N}_2$), 5-bromopyrimidine ($5\text{-BrC}_4\text{H}_3\text{N}_2$), 2-iodopyrimidine ($2\text{-IC}_4\text{H}_3\text{N}_2$) and 5-iodopyrimidine ($5\text{-IC}_4\text{H}_3\text{N}_2$) were studied. The main goal of this work is the proper characterization of the resonances (temporary attachment of the incident electron to the molecule). Integral and differential cross sections for all halopyrimidines studied here are presented. The calculated resonance positions obtained in this work are compared with the experimental vertical attachment energies for 2-chloro- and bromopyrimidines. In general the agreement between the theoretical results and the experiment is good. For 5-chloro- and for iodopyrimidines there are no results available in literature, but it was possible to estimate the resonance positions using electronic structure calculations. The cross sections for halopyrimidines isomers, for 2-halopyrimidines and for 5-halopyrimidines were compared. Cross sections and resonance peak positions for pyridine molecule were also calculated. The pyridine is obtained from the replacement of a C-H group by a nitrogen in the benzene ring. In benzene, the lowest unoccupied orbital is twofold degenerated. With the replacement of the C-H group by a N atom, the degeneracy is removed, and the previous degenerated orbital splits into two orbitals in pyridine. The resonance positions obtained in this work were compared with available data present in literature. In general, the agreement between theory and experiment is good. It was also carried out some electronic structure calculations for pyridine. The

differential cross sections obtained in this work were compared with the calculated ones for benzene molecule, and with experimental data for benzene, pyrimidine and pyrazine molecules.

Keywords: halopyrimidines, pyridine, resonance, Schwinger multichannel method

Lista de Figuras

1.1	Representação pictórica de uma ressonância e possíveis desdobramentos	3
1.2	Estrutura timidina e 5-bromodeoxiuridina	4
1.3	Representação esquemática da pirimidina e das halopirimidinas.	5
1.4	Representação esquemática do benzeno e da piridina.	6
2.1	Representação de um processo de colisão	9
2.2	As coordenadas usadas na equação (2.38)	18
2.3	Representação pictórica para condição assintótica do espalhamento	19
2.4	Ângulos usados na mudança de referencial	36
2.5	Espalhamento elástico por esfera rígida	39
2.6	Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma	42
2.7	Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias	43
3.1	Estruturas geométricas da pirimidina e das halopirimidinas	46
3.2	SCI para a simetria A_2 da 5-cloropirimidina	50
3.3	SCI por simetria para a 2-cloropirimidina	51
3.4	SCI para a simetria B_{2g} da pirazina, onde está contida a terceira ressonância π^*	53
3.5	SCI para a simetria B_1 da 2-cloropirimidina.	54
3.6	Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-cloropirimidina	54
3.7	SCI por simetria para a 5-cloropirimidina	55

3.8	Representação gráfica dos orbitais vazios para 5-cloropirimidina	56
3.9	SCI por simetria para a 2-bromopirimidina	57
3.10	Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-bromopirimidina	58
3.11	SCI por simetria para a 5-bromopirimidina	59
3.12	Representação gráfica dos orbitais vazios para a 5-bromopirimidina	59
3.13	SCI por simetria para a 2-iodopirimidina	60
3.14	Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-iodopirimidina	61
3.15	SCI por simetria para a 5-iodopirimidina	62
3.16	Representação gráfica dos orbitais vazios para a 5-iodopirimidina	63
3.17	SCI e soma das autofases para a simetria B_2 da 2-bromopirimidina	67
3.18	Comparação entre as SCI para cada par de isômeros das halopirimidinas	69
3.19	Comparação da SCD das moléculas 2-cloro- e 5-cloropirimidina	70
3.20	Comparação da SCD das moléculas 2-bromo- e 5-bromopirimidina	71
3.21	Comparação da SCD das moléculas 2-iodo- e 5-iodopirimidina	72
3.22	Comparação entre as SCI das 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas	73
3.23	Comparação da SCD das 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas	74
4.1	Estrutura geométrica do benzeno e da piridina	76
4.2	SCI para a piridina	77
4.3	Decomposição por simetria da SCI para a piridina	78
4.4	Representação gráfica dos orbitais para piridina	83
4.5	Representação gráfica dos orbitais vazios para o benzeno	83
4.6	Representação esquemática do benzeno, piridina, pirimidina e pirazina.	84
4.7	SCDs calculadas para a piridina e experimental para o benzeno, pirimidina e pirazina	85
4.8	SCDs calculadas para o benzeno e para a piridina e experimental para o benzeno, pirimidina e pirazina.	85

Lista de Tabelas

2.1	Tabela com o tipo da função gaussiana cartesiana	15
3.1	Momentos de dipolo calculados para as halopirimidinas	45
3.2	Posições experimentais das ressonâncias das halopirimidinas	47
3.3	Expoentes das gaussianas do C, N, Cl, Br e I	48
3.4	Expoentes e coeficientes das gaussianas do H	49
3.5	Expoentes das gaussianas do C, N e Cl para o cálculo da 5-cloropirimidina	49
3.6	Posição das ressonâncias σ^* para as halopirimidinas	64
3.7	Posições das ressonâncias π^* para as halopirimidinas	66
4.1	Posição das ressonâncias π^* da piridina	80

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria	8
2.1	Introdução	8
2.2	Descrição do alvo - O Método Hatree-Fock	9
2.3	O Espalhamento	16
2.3.1	O Espalhamento por um Potencial	16
2.3.2	O Princípio Variacional de Schwinger	22
2.4	O Método Multicanal de Schwinger	25
2.4.1	As aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização	31
2.4.2	Mudança de referencial	35
2.5	O Potencial de Dipolo	37
2.6	Os Pseudopotenciais	40
2.7	Ressonâncias	41
3	Resultados - As Halopirimidinas	45
4	Resultados - Piridina	75
5	Considerações Finais	87
	Referências Bibliográficas	91

Capítulo 1

Introdução

O estudo de colisões de elétrons por moléculas tem aplicações em diversas áreas do conhecimento. Sendo que as áreas biológicas e tecnológicas são as que mais impulsionam este estudo.

Na área tecnológica, o interesse é devido aos chamados plasmas de processamento ou plasmas frios, que são utilizados na fabricação de dispositivos microeletrônicos. Eles são usados para modificar as propriedades de superfícies e materiais a partir de processos de deposição de camadas, processos de remoção de materiais ou limpeza de superfícies [1]. Dado o crescente interesse em novos materiais com as mais diferentes propriedades, é preciso estudar e modelar esses plasmas de processamento. Na modelagem dos plasmas de processamento são usados os dados obtidos na colisão de elétrons por moléculas [1, 2, 3]. Assim, muito do desenvolvimento na área de espalhamento de elétrons por moléculas se deu devido à crescente demanda de conhecimento da interação de elétrons com moléculas de interesse tecnológico.

Mais recentemente, o interesse na área de colisões de elétrons por moléculas tem se voltado às moléculas de interesse biológico. Sabe-se que os danos causados pela radiação ao DNA não são produzidos apenas pela interação do fóton de alta energia com as células, mas muitos dos danos são gerados pela interação de produtos secundários da radiação,

como por exemplo elétrons de baixa energia, que é a espécie mais abundante dentre esses produtos. A fim de investigar a interação de elétrons de baixa energia com o DNA, no ano 2000, Boudaïffa e co-autores [4] irradiaram moléculas de DNA bacteriano com elétrons de baixa energia e mostraram que esses elétrons podem levar à quebra de simples fita e dupla fita de DNA. Os autores concluíram que essas quebras são iniciadas pelo aprisionamento do elétron do contínuo (ressonância) em algum componente do DNA. Desde então muitos dos trabalhos publicados, tanto teóricos quanto experimentais, buscam compreender melhor a interação de elétrons de baixa energia com moléculas de interesse biológico. Busca-se compreender processos de dissociação e formação de ressonâncias em sistemas que podem estar diretamente relacionados ao DNA, como suas bases [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], como também sistemas precursores [12, 13, 14, 15, 16], sistemas que apresentam alguma semelhança [17, 18, 19] ou ainda sistemas mais simples [20]. Ainda existem trabalhos que tem como objetivo compreender como a formação de ressonâncias em sistemas de interesse biológico é afetada pelo meio. Assim, estuda-se por exemplo, como a presença de água e/ou ligações de hidrogênio podem afetar a posição de uma ressonância [21, 22].

Em uma ressonância, o elétron do contínuo é aprisionado na região da molécula alvo por um tempo de vida finito que é maior que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula. Dependendo do mecanismo de captura, a ressonância pode ser classificada como ressonância de forma ou de caroço excitado. Na ressonância de forma o elétron é aprisionado ao estado fundamental da molécula enquanto que na ressonância de caroço excitado o aprisionamento do elétron é associado a um estado excitado. Pictoricamente, entende-se que durante uma ressonância o elétron passa a ocupar algum orbital vazio da molécula alvo. Se o orbital ocupado for um orbital π^* diz-se que a ressonância de forma é de natureza π^* . Se o orbital ocupado for σ^* tem-se, então, uma ressonância σ^* .

A partir de uma ressonância o sistema pode ser levado a diversos estados finais. Por exemplo, pode acontecer o espalhamento elástico, em que os estado inicial e final da molécula alvo e as energias inicial e final do elétron do contínuo são mantidos os mesmos.

Ainda, a partir de uma ressonância pode ocorrer a excitação do alvo e a dissociação. Na figura 1.1 é mostrada uma representação pictórica do processo de ressonância e seus possíveis desdobramentos.

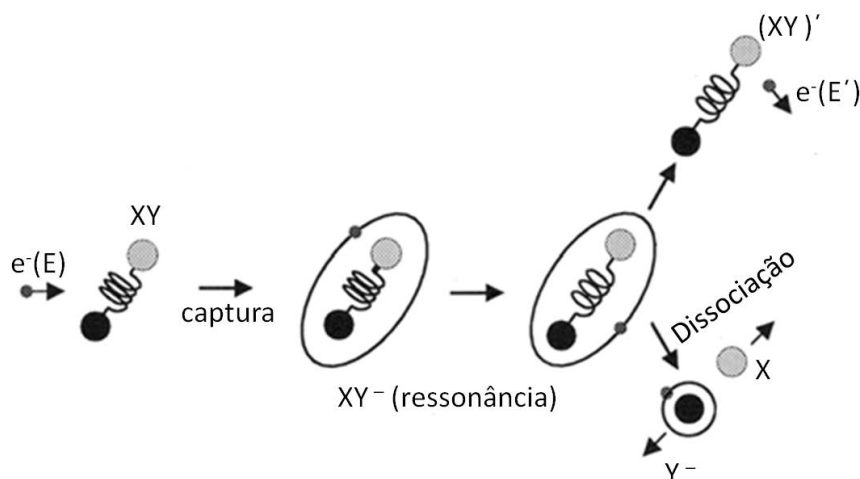


Figura 1.1: Representação pictórica de uma ressonância e possíveis desdobramentos. Se as energias final e inicial do elétron (e^-) do contínuo forem iguais, e os estados final e inicial da molécula forem iguais, tem-se o espalhamento elástico. No caso do estado final do alvo ser diferente do estado inicial, tem-se uma excitação do alvo. Ainda, a partir da ressonância pode ocorrer uma dissociação, resultando em um fragmento neutro (X) e um ânion (Y^-). Adaptado da referência [23]

Como mostrado na figura 1.1, a partir de uma ressonância pode ser iniciado um processo de dissociação. A dissociação, por sua vez, pode levar a quebras de simples fita e dupla fita do DNA [6], causando danos ao material genético. Busca-se compreender, além de como os elétrons de baixa energia interagem com o DNA, também como eles interagem com medicamentos usados no tratamento do câncer [24, 25, 26, 27, 28].

Dentre as moléculas de interesse biológico pode-se destacar as halopirimidinas. Elas são empregadas na pesquisa biomédica há décadas como radiosensibilizadores no tratamento de câncer por radioterapia [29, 30]. Sabe-se que a substituição da timidina¹ no DNA pelo seu derivado halogenado, torna a célula mais sensível ao tratamento

¹A timidina é uma timina ligada a uma desoxirribose.

por radioterapia. Os derivados halogenados mais usados são a 5-iododeoxiuridina e a 5-bromodeoxiuridina. Na figura 1.2 são apresentadas as estruturas da timidina e da 5-bromodeoxiuridina. Note que foi destacada, na figura 1.2b, a estrutura da 5-bromopirimidina, que é uma das moléculas estudadas neste trabalho, e pode ser vista como um fragmento, ou como precursora da 5-bromodeoxiuridina. A diferença entre a timidina e a sua versão halogenada está no halogênio substituindo o metil da posição 5 da timidina. Essa substituição se dá devido às similaridades estereoquímicas entre o metil e os átomos de halogênio [30]. Devido aos raios de Van der Waals do metil e dos halogênios serem praticamente idênticos (os raios do metil, bromo e iodo são 2,0 Å, 1,95 Å e 2,15 Å respectivamente [30, 31]), não há uma diferenciação rápida entre o sistema original e sua versão halogenada, que acaba sendo incorporada ao DNA [30, 31].

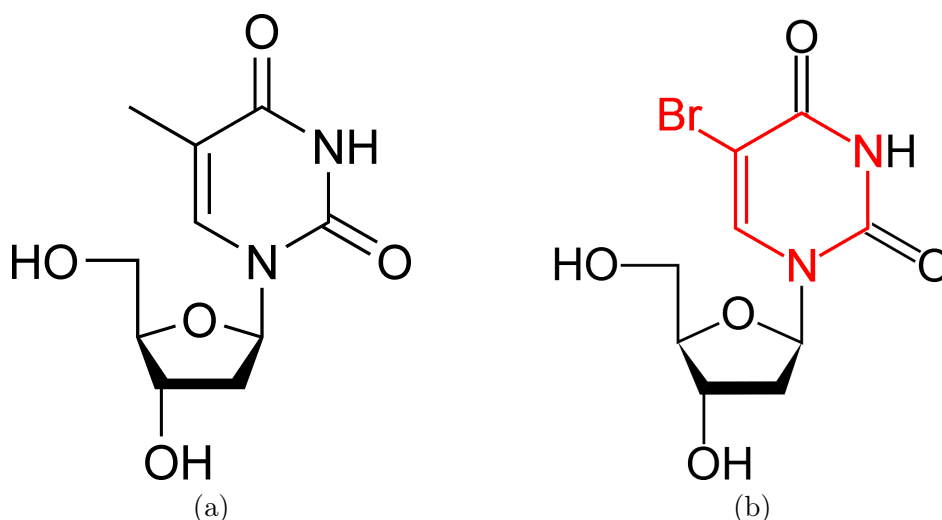


Figura 1.2: Estrutura geométrica da (a) timidina e da (b) 5-bromodeoxiuridina. Na figura (b) foi destacado em vermelho a estrutura da 5-bromopirimidina, que é uma das moléculas estudadas nesta dissertação.

O mecanismo de radiosensibilização por halopirimidinas é um pouco incerto. Uma das hipóteses, é que essa radiosensibilização esteja relacionada à interação de elétrons de baixa energia com esses medicamentos, e que é atribuída principalmente à formação de um processo ressonante [27, 32].

Neste trabalho são apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento de elétrons de baixa energia por halopirimidinas e por piridina. Tem-se como objetivo obter e caracterizar adequadamente as ressonâncias de forma encontradas nesses sistemas. Os cálculos de espalhamento foram realizados na aproximação de núcleos fixos usando o método multicanal de Schwinger [33, 34] (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*) implementado com pseudopotenciais [35] (SMCPP) de Bachelet, Hamann e Schlüter [36]. Os cálculos são apresentados em duas aproximações: estático-troca (em que não é considerada a deformação da nuvem eletrônica da molécula alvo devido a presença do elétron do contínuo) e estático-troca mais polarização (fundamental para baixas energias, leva em conta a deformação da nuvem eletrônica do alvo). Para os resultados apresentados fazendo uso da aproximação estático-troca mais polarização, o cálculo foi realizado para energias de incidência até 10 eV para as halopirimidinas e 12 eV para a piridina.

Uma halopirimidina é obtida a partir da molécula pirimidina, substituindo um hidrogênio da posição 2 ou 5 por um halogênio. Na figura 1.3 são mostradas as representações esquemáticas da pirimidina e das 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas, em que X indica os halogênios cloro, bromo ou iodo.

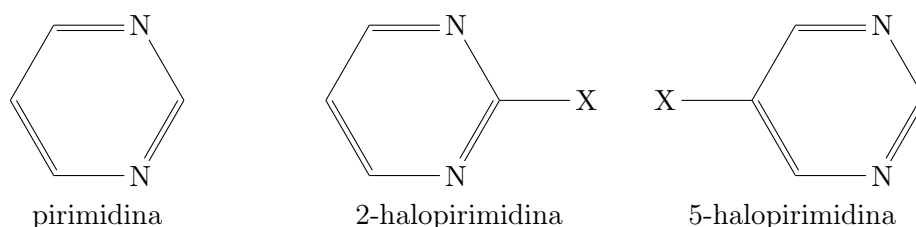


Figura 1.3: Representação esquemática da pirimidina e das halopirimidinas. Neste trabalho foram usados $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Nesta dissertação, serão apresentadas seções de choque calculadas para as halopirimidinas 2- e 5-cloropirimidina, 2- e 5-bromopirimidina e 2- e 5-iodopirimidina. Devido a estrutura de anel, com três ligações duplas, é esperado para essas moléculas três ressonâncias de forma do tipo π^* , localizadas na região do anel. Ainda, é esperado uma

ressonância do tipo σ^* na ligação carbono-halogênio. Modelli e co-autores [37], em um experimento de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS, do inglês *Electron Transmission Spectroscopy*), mediram as posições das ressonâncias para a pirimidina e alguns dos seus halo derivados: 2-cloro-, 2-bromo- e 5-bromopirimidina. Eles observaram a formação de duas ressonâncias do tipo π^* e uma do tipo σ^* . Com o auxílio de cálculos de estrutura eletrônica e uma relação empírica de escala [38], os autores estimaram as posições das ressonâncias π^* , e associaram as observadas a segunda e a terceira ressonâncias. Com essa relação de escala a primeira ressonância ficou estimada em 0,1 eV, o que justificou a não observação desta primeira ressonância no experimento, por estar fora da resolução experimental.

A partir do anel benzênico, substituindo um dos grupos C-H por um nitrogênio é obtida a piridina. Na figura 1.4 é mostrada uma representação esquemática do benzeno e da piridina.

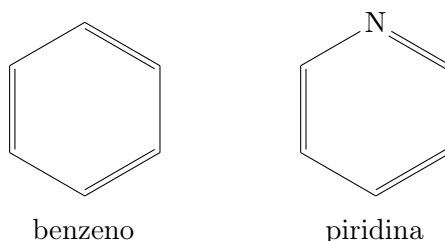


Figura 1.4: Representação esquemática do benzeno e da piridina. O benzeno é mostrado apenas como referência.

O benzeno pertence ao grupo de simetria D_{6h} , e embora possua três ligações duplas na região do anel, e portanto sejam esperadas três ressonâncias do tipo π^* , são observadas apenas duas devido ao fato da primeira ser associada ao orbital de mais baixa energia que é degenerado. Ao substituir um dos C-H por um N é quebrada a simetria da molécula, que passa para o grupo de simetria C_{2v} , e o orbital degenerado dá origem a dois na piridina. Um orbital em energia mais baixa, devido a contribuição do nitrogênio mais eletronegativo que o C-H, e um em energia aproximadamente igual ao do benzeno, pois

não há contribuição do nitrogênio neste orbital molecular. Nos cálculos de espalhamento apresentados nesta dissertação foram observadas três ressonâncias, associadas às simetrias B_1 , A_2 e B_1 , em ordem de energia. As posições calculadas foram comparadas com os resultados experimentais de Nenner e Schulz [39] e de Modelli e Burrow [40] obtidos em experimentos de ETS. No geral, as posições das ressonâncias estão em bom acordo com os dados experimentais.

Ao seguir com a leitura desta dissertação, o leitor encontrará no capítulo 2 alguns aspectos da descrição teórica do problema. A descrição do alvo, do espalhamento e do método multicanal de Schwinger, entre outros assuntos, serão abordados neste capítulo. Então, nos capítulos 3 e 4 serão apresentados os resultados para as halopirimidinas e para a piridina. Encerrando esta dissertação, o capítulo 5 apresentará algumas conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Teoria

2.1 Introdução

Um processo de colisão consiste basicamente da interação de um feixe de partículas incidentes com um alvo. Após essa interação, as partículas espalhadas são coletadas por um detetor colocado fora do alcance do potencial de interação. A figura 2.1 representa um processo de colisão, em que o eixo z foi colocado ao longo da direção de incidência. Neste processo existem várias possibilidades para o estado final do sistema: o espalhamento elástico, em que tanto a partícula espalhada quanto o alvo permanecem com sua energia inalterada; o espalhamento inelástico, em que a partícula espalhada perde energia para o alvo, podendo levá-lo a um estado excitado ou ainda a uma dissociação. Cada possibilidade para o estado final do sistema é chamada de canal. Nesta dissertação são apresentados resultados para cálculos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, sendo assim, há interesse em apenas um canal.

Para o espalhamento de um elétron por um alvo (que pode ser uma molécula, por exemplo) temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + H_{alvo} + V_{int} \quad (2.1)$$

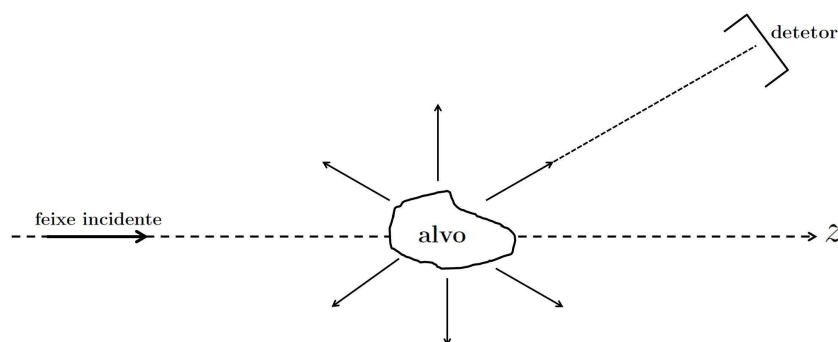


Figura 2.1: Representação de um processo de colisão

em que $\frac{p^2}{2m}$ é a energia cinética do elétron do contínuo, H_{alvo} é o Hamiltoniano que descreve o alvo e V_{int} é o potencial de interação entre o elétron do contínuo e o alvo.

É preciso obter os auto-estados do Hamiltoniano (2.1). Porém, note que a equação (2.1) depende do Hamiltoniano que descreve o alvo. Assim, é preciso, antes, conhecer os seus auto-estados. Como neste trabalho o alvo é uma molécula, deve-se conhecer a função de onda que descreve seu estado fundamental. Isto será feito usando o método de Hatree-Fock que será discutido na Seção 2.2. Na Seção 2.3 será discutido o problema do espalhamento, em que primeiro será abordado o problema do espalhamento por um potencial e então será derivado o princípio variacional de Schwinger (para a amplitude de espalhamento). Na Seção 2.4 será feita uma generalização para o caso do espalhamento elétron-molécula e serão discutidos alguns aspectos do método multicanal de Schwinger. Na Seção 2.6 será comentado sobre os pseudopotenciais e sua implementação no método multicanal de Schwinger e no método Hartree-Fock. Tendo em vista que o foco deste trabalho é o estudo de ressonâncias na colisão elástica entre elétron e molécula, será feita uma breve discussão acerca das ressonâncias na Seção 2.7.

2.2 Descrição do alvo - O Método Hatree-Fock

Nesta seção será discutido como obter a estrutura eletrônica de uma molécula através da aproximação de Hartree-Fock. Trata-se de um método variacional para a obtenção da

energia do estado fundamental (e da função de onda) de um sistema multieletrônico. A essência desta aproximação é substituir o problema de muitos elétrons por um problema de um elétron no qual a repulsão elétron-elétron é tratada como uma média. Assim, em um problema de N elétrons, é imaginado que o i -ésimo elétron se desloca num campo médio dos outros $(N - 1)$ elétrons. Ao se tratar a interação eletrônica através de um campo médio é perdida a correlação entre os elétrons. Assim, a energia obtida com o método Hartree-Fock para o estado fundamental de uma molécula será sempre maior que a energia exata para este mesmo estado.

O Hamiltoniano para uma molécula com M núcleos e N elétrons, em unidades atômicas¹, é dado pela equação (2.2), em que os dois primeiros termos são referentes a energia cinética dos elétrons e dos núcleos da molécula, e os três últimos termos são a interação elétron-núcleo, interação elétron-elétron e interação núcleo-núcleo; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i, j e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B , M_A é a massa do núcleo A dada em termos da massa do elétron e Z_A é a carga do núcleo A dada em termos da carga do elétron.

$$H_{molecula} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2)$$

Devido às massas dos núcleos serem bem maiores que a massa dos elétrons, eles se movem mais vagarosamente, e então, pode-se considerar que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Essa aproximação é chamada de aproximação de Born-Openheimer², e neste caso o termo de energia cinética dos núcleos é desprezado, e o

¹Ao passar uma equação para o sistema de unidades atômicas, deve-se fazer $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Neste sistema de unidades a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$ m; a unidade de energia é o hartree, tal que $1\text{hartree} = 27,211$ eV. - Veja em [41] ou [42] como que as unidades atômicas surgem naturalmente a partir da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio.

²Embora esta aproximação funcione razoavelmente bem para a determinação do estado fundamental de um sistema multieletrônico, ela falha quando existe acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos [43, 44].

$H_{molecula}$ passa a ser:

$$H_{molecula} = H_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.3)$$

Como o segundo termo da equação (2.3) é constante, o problema passa a ser o de resolver o Hamiltoniano eletrônico H_{el} dado por:

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

A solução para o estado fundamental eletrônico na aproximação de Hartree-Fock é dada pela equação (2.5), em que $\{\chi_a\}$ é um conjunto de N spin-orbitais³ e $|\Phi_0\rangle$ é um determinante de Slater⁴ formado a partir do conjunto de spin-orbitais.

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.5)$$

Assim, o valor médio de H_{el} no estado $|\Phi_0\rangle$ é dado por:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle \quad (2.6)$$

e o melhor conjunto de spin-orbitais é aquele que minimiza E_0 . A energia média do estado ótimo é a aproximação de Hartree-Fock para a energia do estado fundamental. Após minimizar a equação (2.6), obtém-se a equação (2.7), que é a equação de Hartree-

³**Spin-orbital:** função de um elétron que fornece as componentes espacial e de spin desse elétron. Para um dado orbital espacial $\psi_a(\vec{r})$ podemos ter dois spin-orbitais $\chi_a = \psi_a(\vec{r})\alpha$ e $\chi_{a'} = \psi_a(\vec{r})\beta$; em que α e β representam as componentes de spin 1/2 e -1/2, respectivamente.

⁴**Determinante de Slater:** fornece uma combinação antissimétrica para o conjunto de N spin-orbitais. Na base de coordenadas, tem a seguinte forma:

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

em que \vec{x}_i fornece as coordenadas espacial e de spin do i -ésimo elétron.

Fock para um elétron ocupando o spin-orbital j ,

$$f(i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i) \quad (2.7)$$

em que $f(i)$, dado pela equação

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (2.8)$$

é o operador de Fock, e v^{HF} é chamado potencial de Hartree-Fock e fornece a interação média do i -ésimo elétron com os outros $(N - 1)$ elétrons da molécula. Na equação (2.7), j varia de 1 a N , sendo assim, um conjunto de N equações. Para um sistema de camada fechada (em que cada orbital ocupado possui dois elétrons de spins opostos, tal que o spin total é nulo), como os sistemas estudados nesta dissertação, pode-se somar sobre os spins. Assim, o conjunto de equações dado por (2.7) para os spin-orbitais é equivalente ao conjunto de $N/2$ equações íntegro-diferenciais acopladas:

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

para os orbitais espaciais, em que j varia de 1 a $N/2$. O operador $f(\vec{r}_i)$ é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)] \quad (2.10)$$

em que J_a e K_a são os operadores de Coulomb e de troca e são definidos pelas equações (2.11) e (2.12).

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

Das equações (2.10), (2.11) e (2.12) fica explícita a dependência do operador de Fock $f(\vec{r}_i)$ com as suas autofunções $\psi_j(\vec{r}_i)$.

Para resolver a equação (2.9), expande-se o orbital espacial $\psi_i(\vec{r})$ em termos de um conjunto de funções de base conhecido $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.13)$$

e da equação (2.13) na equação (2.9), para $\vec{r}_i = \vec{r}_1$, tem-se:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.14)$$

projetando a equação (2.14) em ϕ_μ , obtemos:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (2.15)$$

em que $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são, respectivamente, as matrizes de Fock e Sobreposição, cujos elementos são dados pelas equações (2.16) e (2.17).

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.16)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.17)$$

Podemos reescrever a equação (2.15) como:

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, k \quad (2.18)$$

que formam um conjunto de k equações nos k coeficientes $C_{\nu i}$ que descrevem o orbital espacial ψ_i dado pela equação (2.13). Para uma solução não trivial da equação (2.18) deve-se ter:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.19)$$

A equação acima fornece as energias orbitais ε_i . As equações dadas por (2.18), também chamadas de equações de Hartree-Fock-Roothaan, devem ser resolvidas iterativamente, pois $F_{\mu\nu}$ depende dos coeficientes $C_{\nu i}$.

A matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ pode ser separada em dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu} \quad (2.20)$$

em que:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.21)$$

envolve apenas termos de 1 elétron, e $G_{\mu\nu}$ envolve termos de dois elétrons:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.22)$$

Usando as equações (2.11), (2.12) e (2.13), o operador $G_{\mu\nu}$ pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu} = & \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \phi_\lambda(\vec{r}_2) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k 2C_{\sigma a}^* C_{\lambda a} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \phi_\nu(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

ou

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (2.24)$$

em que $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz densidade:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.25)$$

e $(\mu\lambda|\sigma\nu)$ é dado por:

$$(\mu\lambda|\sigma\nu) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\lambda(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \phi_\nu(\vec{r}_2) \quad (2.26)$$

Para resolver o conjunto de equações de Hartree-Fock-Roothaan é preciso primeiro especificar o alvo, ou seja, fornecer número de elétrons, posição e número atômico dos núcleos. Então, é fornecido um conjunto de funções de base, os ϕ_μ da equação (2.13), que em geral são usadas funções do tipo gaussianas cartesianas, dadas pela equação (2.27), em que α é o expoente da função gaussiana e a soma $l + m + n$ vai determinar o tipo da função, como mostrado na Tabela 2.1. Note que a função do tipo gaussiana cartesiana dada pela equação (2.27) está centrada em $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$, em que \vec{R}_A é a coordenada do átomo A .

$$\phi_\mu \rightarrow \lambda_{lmn}^\alpha = N_{lmn} (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_A|^2} \quad (2.27)$$

Tabela 2.1: Tabela com o tipo da função gaussiana cartesiana.

$l + m + n$	Tipo de função
0	s
1	p
2	d
3	f

A partir de uma escolha inicial para os coeficientes $C_{\mu i}$, é calculada a matriz de Fock $F_{\mu\nu}$, obtém-se os autovalores ε_i e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$; então com este novo conjunto de coeficientes é recalculada a matriz de Fock, os autovalores ε_i e um novo conjunto de coeficientes $C_{\mu i}$. Repete-se o processo até que a energia eletrônica do estado

fundamental da molécula convirja.

Uma vez que o processo tenha convergido, são calculadas algumas propriedades de interesse como, por exemplo, a energia do estado fundamental. Esta será dada por:

$$E_{TOT} = \langle \Phi_0 | H_{molecula} | \Phi_0 \rangle \quad (2.28)$$

em que $H_{molecula}$ é dado pela equação (2.3). Assim, temos:

$$E_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.29)$$

e a energia eletrônica E_0 na equação (2.29) é dada pela equação (2.30)

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad (2.30)$$

2.3 O Espalhamento

Feita a descrição do alvo, agora será comentado sobre alguns aspectos acerca do espalhamento. Primeiro será abordado o espalhamento de uma partícula sem spin por um potencial. Então, na próxima seção, será feita uma breve generalização para o espalhamento de elétrons por moléculas e discutido sobre o método multicanal de Schwinger.

2.3.1 O Espalhamento por um Potencial

Para o espalhamento de uma partícula não-relativística, sem spin e de massa m por um potencial V , temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad (2.31)$$

em que, $\frac{p^2}{2m}$ é a energia cinética da partícula; para este Hamiltoniano, temos a seguinte equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V\right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.32)$$

em que E é a energia total da colisão e $|\Psi\rangle$ é o estado da partícula espalhada. A equação de Schrödinger na base de coordenadas $|\vec{r}\rangle$, em unidades atômicas, é dada pela equação (2.33), em que foram utilizadas as equações (2.34) (2.35), (2.36) e (2.37); e $E = \frac{k^2}{2}$, em que k é o módulo do momento linear da partícula.

$$\left[\frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} - V(\vec{r})\right] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.33)$$

$$\langle \vec{r} | \Psi \rangle = \Psi(\vec{r}) \quad (2.34)$$

$$\mathbf{1} = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \quad (2.35)$$

$$\langle \vec{r} | \vec{p} | \Psi \rangle = -i \nabla \Psi(\vec{r}) \quad (2.36)$$

$$\langle \vec{r} | V | \vec{r}' \rangle = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.37)$$

Para um potencial $V(\vec{r})$ que tende a zero mais rapidamente que $\frac{1}{r}$ quando $r \rightarrow \infty$, a função de onda de espalhamento deve satisfazer a seguinte condição de assintótica [45]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (2.38)$$

em que $f(k, \theta, \phi)$ é chamada de amplitude de espalhamento e as coordenadas θ e ϕ são apresentadas na figura 2.2.

Note que pela equação (2.38), o comportamento assintótico da função de onda de espalhamento, é uma soma de uma onda plana \vec{k}_i com uma onda esférica, modulada

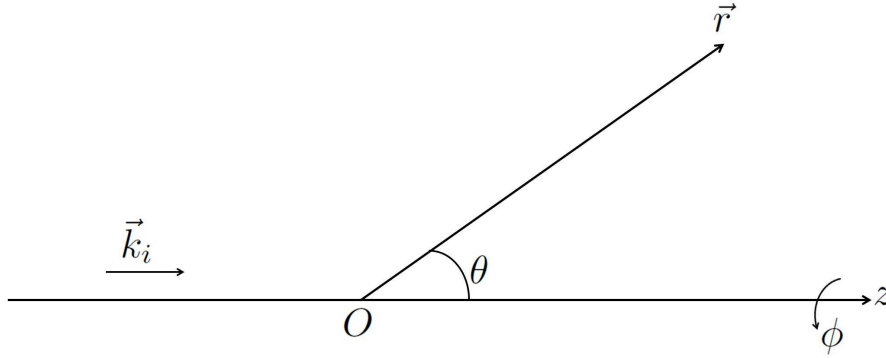


Figura 2.2: As coordenadas usadas na equação (2.38)

pela amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$, saindo da região do alvo. A amplitude de espalhamento é a quantidade mais importante dos cálculos de espalhamento, tendo em vista que a seção de choque diferencial e a seção de choque integral para o espalhamento elástico são dadas pelas equações (2.39) e (2.40), respectivamente.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 \quad (2.39)$$

$$\sigma_{int} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(k, \theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.40)$$

Duas soluções da equação (2.33) são dadas por (note que a solução (+) deve satisfazer a condição assintótica (2.38)):

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \int G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.41)$$

em que $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, é uma onda plana, solução da equação homogênea associada a (2.33); e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da equação (2.33), ou seja, é solução da equação (2.42), cuja solução relevante para o problema do espalhamento, obtida na referência [45], é dada pela equação (2.43).

$$\left[\frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right] G_0 = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.42)$$

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{2\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.43)$$

A equação (2.41) é chamada de equação de Lippman-Schwinger do espalhamento por um potencial. Ela substitui a equação de Schrödinger (2.33) e a condição assintótica (2.38), que agora está contida na função de Green $G_0^{(+)}$. A função $G_0^{(-)}$ fornece uma segunda condição assintótica, que embora seja não física é solução formal, com ondas esféricas entrando na região do alvo. Na figura 2.3 é mostrado uma representação pictórica da primeira condição assintótica, dada por uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e ondas esféricas saindo da região do alvo.

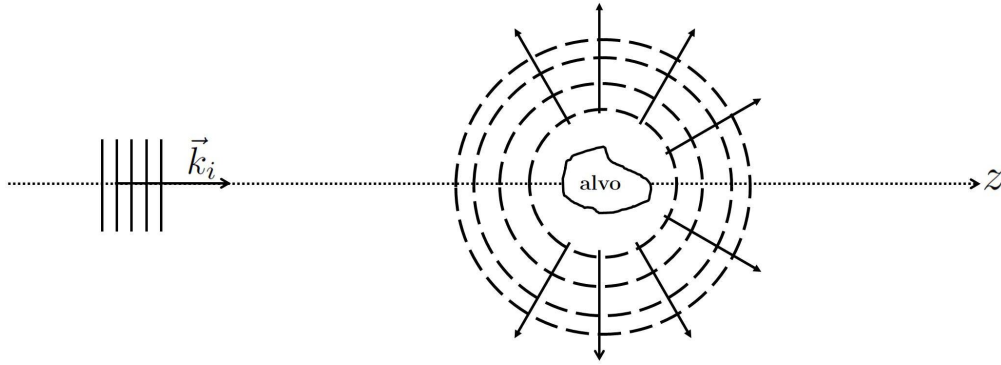


Figura 2.3: Representação pictórica para a condição assintótica dada pela equação (2.38). Onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo.

A equação de Lippman-Schwinger (2.41) reescrita na notação de bra-ket de Dirac fica:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle \quad (2.44)$$

Em que usamos⁵

$$\left\langle \vec{r} \left| \phi_{\vec{k}_i} \right. \right\rangle = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (2.45)$$

e

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \quad (2.46)$$

em que $G_0^{(\pm)}$ é dado pela equação (2.47), em que $H_0 = H - V = -\frac{\nabla^2}{2}$ e ϵ é uma constante positiva muito pequena, inserida na expressão apenas para remover a singularidade do eixo real [46].

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} \quad (2.47)$$

Como já comentado, a amplitude de espalhamento é a quantidade mais importante nos cálculos de espalhamento, assim, é preciso determiná-la. A fim de obter uma expressão para $f(k, \theta, \phi)$, é preciso analisar o comportamento da equação (2.41), para o sinal (+), no limite $r \rightarrow \infty$. Assim, para $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$:

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{r} \left(1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \dots \right) \quad (2.48)$$

em que $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$. Da equação (2.48) na equação (2.41) para o sinal (+), a função de onda de espalhamento no limite $r \rightarrow \infty$ fica:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{1}{2\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.49)$$

comparando a equação (2.49) com (2.38), temos:

⁵Com essa escolha, as relações de ortogonalidade e completeza na base \vec{k} são dadas respectivamente por: $\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}')$ e $\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = \mathbf{1}$.

$$f = -\frac{1}{2\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.50)$$

em que $\vec{k}_f = k\hat{r}$. Na notação bra-ket de Dirac, podemos escrever a amplitude de espalhamento como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.51)$$

Partindo da equação para $\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}(\vec{r})$ é possível deduzir outra expressão para a amplitude de espalhamento, dada por [45]:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.52)$$

Note que embora as equações (2.51) e (2.52) representem a mesma quantidade, elas têm significados diferentes. A primeira, corresponde a condição de contorno descrevendo uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e uma onda esférica saindo da região de alcance do alvo, enquanto que a segunda corresponde a uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_f e uma onda esférica entrando na região de alcance do alvo. Ainda, note que embora formalmente correta, a segunda não está de acordo com a realidade física do problema.

Ainda é possível derivar uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Da equação de Lippman-Schwinger (2.44), para o sinal (+), tem-se:

$$|\phi_{\vec{k}_i}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.53)$$

substituindo a equação (2.53) na equação (2.52), obtém-se uma terceira equação para a amplitude de espalhamento, dada por (2.54).

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.54)$$

em que foi definido $A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V$.

2.3.2 O Princípio Variacional de Schwinger

Das equações (2.51), (2.52) e (2.54), obtém-se um funcional para a amplitude de espalhamento, dado por (2.55), conhecido como a forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [47].

$$[f] = -\frac{1}{2\pi}[\langle\phi_{\vec{k}_f}|V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|V|\phi_{\vec{k}_i}\rangle - \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle] \quad (2.55)$$

Note que a equação (2.55) representa corretamente a amplitude de espalhamento, ou seja, se as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ forem exatas, a equação (2.55) fornecerá a amplitude de espalhamento exata [45].

Pode-se mostrar que o funcional $[f]$ é estacionário com respeito a variações de $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$. Assim, fazendo $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \rightarrow \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| + \langle\delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ na equação (2.55), e considerando apenas termos de primeira ordem nas variações $\delta\Psi$ temos:

$$[\delta f] = -\frac{1}{2\pi}[(\langle\phi_{\vec{k}_f}|V - \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|A^{(+)}|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + \langle\delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|(V|\phi_{\vec{k}_i}\rangle - A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle)] \quad (2.56)$$

da equação (2.56) temos que $[\delta f] = 0$ para quaisquer $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ apenas se:

$$\langle\phi_{\vec{k}_f}|V = \langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|A^{(+)} \quad (2.57)$$

e

$$V|\phi_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.58)$$

percebe-se que a equação (2.58) é a equação (2.53) multiplicada por V . Tomando o

conjugado hermitiano da equação (2.57), temos:

$$V |\phi_{\vec{k}_i}\rangle = [A^{(+)}]^\dagger |\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle \quad (2.59)$$

que é a equação (2.44), para o sinal $(-)$, multiplicada por V . Tem-se que a equação (2.59) só será satisfeita se:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)} \quad (2.60)$$

em que $A^{(-)} = V - VG_0^{(-)}V$. A equação (2.60) fornece a condição de estabilidade variacional, e para que o princípio variacional de Schwinger possa ser aplicado é preciso que ela seja satisfeita. Note que para o caso do espalhamento por um potencial real, a condição dada pela equação (2.60) é satisfeita.

As funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ podem ser expandidas em uma base de funções conhecidas $\{|\chi_m\rangle\}$, assim:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle \quad (2.61)$$

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n| \quad (2.62)$$

em que os coeficientes $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)$ são parâmetros variacionais. Substituindo as equações (2.61) e (2.62) no funcional para a amplitude de espalhamento, eq. (2.55), e impondo a condição de que este deve ser estacionário:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = 0 = \frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} \quad (2.63)$$

obtém-se os coeficientes $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$, como obtidos na referência [48]:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \langle \chi_n | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle (d^{-1})_{mn} \quad (2.64)$$

e

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \quad (2.65)$$

em que o elemento de matriz d_{mn} é dado por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.66)$$

Substituindo os coeficientes dados pelas equações (2.64) e (2.65) na expansão para as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ e então na amplitude de espalhamento, dada pela equação (2.55), obtém-se:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.67)$$

que é a expressão para a amplitude de espalhamento obtida através do princípio variacional de Schwinger.

Dentre as vantagens do princípio variacional de Schwinger pode-se destacar o fato de que as condições de contorno do problema já estão inclusas na função de Green, assim, não é preciso que as funções tentativas χ_m obedeçam nenhuma condição de contorno. Além disso, as funções tentativas sempre aparecem na amplitude de espalhamento multiplicadas pelo potencial e, se este for de curto alcance, pode-se usar como funções tentativas funções que descrevam o problema de espalhamento apenas na região de influência do alvo como, por exemplo, funções de quadrado integrável (L^2).

2.4 O Método Multicanal de Schwinger

Para o espalhamento de um elétron por uma molécula temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V \quad (2.68)$$

em que T_{N+1} é o operador energia cinética do elétron do contínuo, H_N , dado pela equação (2.4), é o Hamiltoniano eletrônico da molécula alvo e V é o potencial de interação entre o elétron do contínuo e a molécula alvo:

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|} \quad (2.69)$$

em que \vec{r}_{N+1} é o vetor posição do elétron do contínuo, e \vec{r}_j e \vec{R}_A são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

Note que o Hamiltoniano dado pela equação (2.68) é semelhante ao da equação (2.33), acrescido do Hamiltoniano da molécula alvo H_N . Assim, é possível generalizar as equações obtidas na Seção 2.3.1. As soluções da equação de Schrödinger associadas ao Hamiltoniano da equação (2.68) devem satisfazer a seguinte condição de contorno no limite $r_{N+1} \rightarrow \infty$ [49, 50]:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] + \sum_f f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \left[\Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right] \quad (2.70)$$

em que $\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ é a função de onda que descreve o estado inicial da molécula alvo, \vec{k}_i e \vec{k}_f é o momento linear final do elétron do contínuo e Φ_f indica o estado final da molécula alvo. É importante notar que os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem:

$$E = E_i + k_i^2/2 = E_f + k_f^2/2 \quad (2.71)$$

em que E é a energia total da colisão (que deve ser conservada), E_i e E_f são as energias inicial e final da molécula alvo⁶. Para o espalhamento elástico, o único estado final permitido para a molécula é o estado inicial Φ_i e, para o elétron do contínuo o momento linear final deve satisfazer $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = k$. Assim, a equação (2.70) para o espalhamento elástico fica:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] + f(\hat{k}_f, \vec{k}_i) \left[\Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{ikr_{N+1}}}{r_{N+1}} \right] \quad (2.72)$$

Deve-se notar que a equação (2.70) foi obtida considerando que o potencial é de curto alcance, como feito no caso do espalhamento por um potencial. Assim, fica excluída a possibilidade de ionização do alvo, pois neste caso o alvo teria carga positiva e o potencial de interação entre elétron do contínuo e molécula alvo seria o potencial de Coulomb, de longo alcance [49].

Na notação de Dirac, a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento elétron-molécula fica:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle \quad (2.73)$$

em que $|S_{\vec{k}_i}^{\pm}\rangle$, na base de coordenadas:

$$\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1} | S_{\vec{k}_i}^{\pm} \rangle = S_{\vec{k}_i}^{\pm}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_{N+1}) = \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \quad (2.74)$$

é solução do problema sem interação, ou seja, solução de $H_0 = H_{N+1} - V = H_N + T_{N+1}$.

⁶O leitor deve notar que cada estado final da molécula com energia E_f corresponderá a um estado final do elétron do contínuo com momento linear \vec{k}_f . Um estado diferente com energia E_n terá associado um \vec{k}_n , e assim por diante. Isso será útil mais adiante.

Na equação (2.74), Φ_i é o estado inicial da molécula alvo e $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$ representa o elétron do contínuo. Note que como a equação (2.74) é solução do problema sem interação ela não precisa ser antissimetrizada.

Vale notar que na notação de bra-ket, G_0 da equação (2.73) continua sendo dada por (2.47), porém agora H_0 é dado por $H_0 = H_N + T_{N+1}$. Assim, quando G_0 é expandido na base de coordenadas, é preciso levar em conta os auto-estados da partícula espalhada $\{|\vec{k}\rangle\}$ e também os auto-estados do alvo $\{|\Phi_n\rangle\}$. Ainda, sabe-se que a função de onda de espalhamento de $N + 1$ elétrons deve ser antissimétrica. Assim, na equação (2.73) é preciso que os lados esquerdo e direito sejam antissimétricos. Já foi mostrado [51] que para garantir que o lado direito seja antissimétrico é preciso incluir auto-estados do contínuo do alvo na função de Green. Assim, deve-se expandir a função de Green na base dos auto-estados do elétron do contínuo e da molécula alvo, incluindo também os auto-estados do contínuo do alvo. Assim:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon} \quad (2.75)$$

em que o símbolo \sum_n indica uma soma sobre os estados discretos e uma integral sobre os estados do contínuo do alvo, e foi usado $H_0 |\Phi_n \vec{k}\rangle = (E_n + \frac{k^2}{2}) |\Phi_n \vec{k}\rangle$. Usando a equação (2.71) para E , obtém-se:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon} \quad (2.76)$$

As amplitudes de espalhamento (2.51) e (2.52) podem ser reescritas para o espalhamento de elétrons por moléculas como [49]

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.77)$$

e

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.78)$$

Da equação (2.73), para o sinal (+), escrita como $|S_{\vec{k}_i}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - G_0^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ na equação (2.78) é possível obter também para o espalhamento de elétrons por moléculas uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.79)$$

Assim, o funcional dado pela equação (2.67) para o espalhamento por um potencial, pode ser reescrito, para o espalhamento de elétrons por moléculas como:

$$f = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle] \quad (2.80)$$

A amplitude de espalhamento dada pela equação (2.80) está correta. Entretanto, como já comentado é preciso incluir na função de Green os auto-estados do contínuo do alvo para que a função de onda de espalhamento seja antissimétrica. Isso se torna o maior problema na implementação do princípio variacional de Schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas. O método multicanal de Schwinger consiste numa extensão multicanal do princípio variacional de Schwinger que contorna a dificuldade da implementação da função de Green.

No que segue, será feita a descrição do método multicanal de Schwinger. A fim de contornar a dificuldade advinda da função de Green, é introduzido um operador de projeção P , dado pela equação:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)| \quad (2.81)$$

que é definido pelos estados do alvo que estão abertos durante a colisão⁷. Note que por estados abertos do alvo, entende-se os estados finais possíveis para o alvo, respeitando a conservação da energia. Ainda, note que os estados Φ_l da equação (2.81) são auto-estados do Hamiltoniano eletrônico do alvo H_N .

Para retirar as contribuições dos auto-estados do contínuo do alvo da equação de Lippman-Schwinger, projeta-se a equação (2.73) no espaço definido por P . Assim:

$$P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.82)$$

em que a função de Green projetada G_P é dada por:

$$G_P^{(\pm)} = PG_0^{(\pm)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} \quad (2.83)$$

Multiplicando a equação (2.82) por V e rearranjando os termos, temos:

$$V|S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.84)$$

em que, agora, o operador $A^{(+)}$ é dado por: $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. Note que não há mais garantia da estabilidade variacional, pois $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$ tendo em vista que o operador VP não é hermitiano. A fim de contornar esse problema e também de recuperar a informação perdida com a projeção da equação de Lippman-Schwinger no espaço P , é definido um espaço complementar a P , dado pelo projetor $(1 - aP)$, em que a é um parâmetro arbitrário. Assim, é possível escrever a função de onda como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.85)$$

Note que na equação (2.85) a função de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ foi separada em duas partes, uma

⁷Para o espalhamento elástico, o único estado final possível para o alvo é o estado fundamental. Assim, o operador P para o espalhamento elástico é dado por: $P = |\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|$.

projetada nos canais abertos e outra em que foram recuperados os canais fechados. Ainda, ela deve continuar satisfazendo a equação de Schrödinger $(E - H) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0$. Substituindo a equação (2.82) na equação (2.85) e então na equação de Schrödinger, tem-se:

$$\left\{ \hat{H}_0 G_P^{(+)} V - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0)] + V P \right\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}^-\rangle \quad (2.86)$$

em que foram usadas as equações (2.87) e (2.88)⁸.

$$\hat{H} = (E - H) = (E - H_0 - V) = (\hat{H}_0 - V) \quad (2.87)$$

$$[\hat{H}_0, P] = 0 \quad (2.88)$$

O primeiro termo da equação (2.86) pode ser reescrito, usando $\hat{H}_0 G_0 = 1$ como:

$$\hat{H}_0 G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H}_0 P G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P \hat{H}_0 G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.89)$$

substituindo a equação (2.89) e $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$ na equação (2.86) é possível obter:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}^-\rangle \quad (2.90)$$

em que o operador $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (P V + V P) - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H} P + P \hat{H})] \quad (2.91)$$

⁸Note que $\hat{H}_0 = E - H_N - T_{N+1}$ e o operador P é definido nos auto-estados de H_N . Com essas informações, a derivação da equação (2.88) é imediata.

Procedendo de maneira análoga para $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle$ é possível obter:

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})] \quad (2.92)$$

Das equações (2.91) e (2.92) é verificada a condição de estabilidade variacional, pois $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$. Porém, é importante notar que esta condição só é verificada para qualquer valor de a quando os elementos de matriz envolvem apenas funções de quadrado integrável. No entanto, para elementos de matriz que envolvam funções que não sejam de quadrado integrável essa condição não é satisfeita para qualquer a . Nesse caso, é preciso impor que os elementos de matriz que envolvam funções do contínuo e o operador $\frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]$ se anulem. Já foi mostrado [33, 49] que isso acontecerá quando $a = N + 1$. Assim, com essa escolha para a , é garantida a estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento.

Expandindo as funções de onda $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ em uma base conhecida $\{|\chi_m\rangle\}$ obtém-se a amplitude de espalhamento usada no método multicanal de Schwinger:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.93)$$

em que os elementos de matriz d_{mn} são dados pela equação (2.66), mas agora o operador $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1}[\hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})]. \quad (2.94)$$

2.4.1 As aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização

Após a descrição do método, é preciso determinar o conjunto de funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$ usado nos cálculos de espalhamento. Para o problema de espalhamento de elétrons por molécula, o conjunto $\{|\chi_m\rangle\}$ é um conjunto de funções de $(N + 1)$ elétrons, sendo os N

elétrons da molécula alvo mais o elétron que será espalhado. Dependendo de como são obtidas as funções que compõem a base, o cálculo é dito ter sido feito na aproximação estático-troca (ET) ou estático-troca mais polarização (ETP).

A descrição mais simples para os cálculos de espalhamento é feita na aproximação ET. Nesta aproximação é levado em conta apenas o potencial estático proveniente da interação entre os elétrons e os núcleos da molécula com o elétron do contínuo; e os efeitos de troca, advindos da função de onda antissimétrica, para respeitar o princípio da indistinguibilidade dos $(N + 1)$ elétrons do problema. Nesta aproximação não é considerada a distorção da nuvem eletrônica devido à presença do elétron incidente. Assim, essa aproximação é válida para energias de incidência tipicamente maiores que 10 eV, nas quais o elétron "passa tão rápido" pela região da molécula, que pode ser desprezada a distorção da nuvem eletrônica do alvo. Na aproximação ET as funções de base $|\chi_m\rangle$ são dadas por:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle] \quad (2.95)$$

em que $|\Phi_0\rangle$ é a função de onda que descreve o estado fundamental da molécula, $|\phi_m\rangle$ é um orbital que representa o elétron do espalhamento e \mathcal{A}_{N+1} é o operador antissimetização de $N + 1$ elétrons.

Tendo em vista que a aproximação estático-troca não permite a distorção da nuvem eletrônica do alvo durante a passagem do elétron incidente, em geral esta aproximação não descreve adequadamente o espalhamento a baixas energias, justamente onde estão localizadas as ressonâncias de forma [52]. Uma descrição mais realista do problema de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas é dada na aproximação estático-troca mais polarização. Nesta aproximação, os efeitos de polarização são levados em conta incluindo excitações virtuais do alvo na construção das funções que formam o espaço de configurações $\{|\chi_m\rangle\}$. Assim, o conjunto de base dado por (2.95) é aumentado por

funções dadas por:

$$|\chi_{im}^r\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi_i^r\rangle \otimes |\phi_m\rangle] \quad (2.96)$$

em que $|\Phi_i^r\rangle$ indica uma excitação virtual simples do i -ésimo orbital de buraco⁹ para o r -ésimo orbital de partícula¹⁰. Essas excitações do alvo podem ter estado total de spin singlete ou tripleto e são ditas virtuais porque são energeticamente inacessíveis. Considerando essas excitações virtuais do alvo, o elétron incidente passa a interagir não somente com o estado fundamental do alvo, como também com estados excitados dele. No entanto, ao incluir essas excitações virtuais na descrição do espalhamento, a função de onda pode ficar suscetível a supercorrelação, principalmente se for usada uma função de onda Hartree-Fock para descrever o estado fundamental da molécula alvo [52] (como é o caso dos cálculos apresentados nesta dissertação). Como consequência desta supercorrelação, as posições das ressonâncias podem ser colocadas abaixo dos seus valores experimentais e, em caso de ressonâncias em energias muito baixas, elas podem nem aparecer nos cálculos de espalhamento, virando estados ligados.

No método multicanal de Schwinger os cálculos de espalhamento são feitos por simetria (representação irredutível) do grupo pontual de simetria ao qual pertence a molécula. As moléculas estudadas nesta dissertação pertencem ao grupo pontual de simetria C_{2v} e, portanto, possuem quatro simetrias: A_1 , B_2 , B_1 e A_2 . Assim, para os cálculos das seções de choque, busca-se um conjunto de funções base $\{\chi_m\}$ que pertençam a simetria para a qual se vai calcular a seção de choque. Por exemplo, para calcular a seção de choque para a simetria A_1 buscam-se funções pertencentes à simetria A_1 , e analogamente para as outras simetrias. Para os cálculos na aproximação ET, basta que o orbital de espalhamento $|\phi_m\rangle$ pertença a simetria adequada (pois o estado fundamental de uma molécula do grupo C_{2v} pertence à simetria A_1). Já para os cálculos na aproximação ETP é preciso

⁹Orbital ocupado em que é retirado um elétron, por isso chamado orbital de buraco.

¹⁰Orbital desocupado que recebe um elétron, por isso chamado orbital de partícula.

que a combinação [(orbital-buraco \rightarrow orbital-partícula) \otimes orbital-espalhamento] pertença a simetria adequada.

Os Orbitais Virtuais Melhorados - IVOs

Na aproximação ETP, em geral, ao invés de empregar os orbitais virtuais (desocupados) gerados pelo cálculo Hartree-Fock para representar os orbitais de partícula e de espalhamento são empregados outros orbitais. Neste trabalho foram usados os orbitais virtuais melhorados (IVOs - do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [53]. Os IVOs são orbitais gerados num campo de $(N - 1)$ elétrons, em que N é o número de elétrons da molécula. Em geral é retirado um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Esse novo conjunto de orbitais de $(N - 1)$ elétrons consiste em uma boa aproximação para a descrição de estados excitados da molécula de N elétrons [53]. Assim, esses orbitais são melhores para representar as excitações do alvo incluídas na aproximação ETP.

Também é preciso adotar um critério para a seleção das configurações que serão incluídas nos cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca mais polarização. A princípio pode-se incluir todas configurações possíveis, porém isto pode levar a supercorrelação das posições das ressonâncias, além de demandar um custo computacional muito alto. Assim, adota-se um critério com a finalidade de selecionar configurações que sejam mais importantes na descrição do espalhamento. No geral, seleciona-se orbitais de buraco, partícula e espalhamento que tenham energias abaixo de algum valor de corte escolhido. Porém, neste trabalho foi adotado um critério de seleção diferente do usual que se mostrou mais eficiente para a descrição das ressonâncias de compostos orgânicos aromáticos, entre eles os isômeros de $C_4H_4N_2$ (a pirimidina é um desses isômeros) e dos aza-derivados do furano, pirrol e tiofeno [54, 55]. Enquanto o critério adotado geralmente seleciona os orbitais, o empregado aqui determina diretamente a construção das configurações. Neste critério são escolhidos orbitais de buraco, partícula e espalhamento que

satisfaçam a relação [54, 55]:

$$\varepsilon_{par} - \varepsilon_{bur} + \varepsilon_{esp} < \Delta \quad (2.97)$$

em que ε_{par} , ε_{bur} e ε_{esp} são, respectivamente, a energia dos orbitais de partícula, buraco e espalhamento, e Δ é o valor de corte da energia, que é escolhido a fim de definir o tamanho do espaço de configurações.

2.4.2 Mudança de referencial

A equação (2.93) para a amplitude de espalhamento foi obtida no referencial da molécula, que é determinado a partir dos eixos de simetria da molécula. Para obter seções de choque que possam ser comparadas às obtidas experimentalmente, é preciso mudar a amplitude de espalhamento para o referencial do laboratório. Neste referencial o eixo z é colocado ao longo do eixo de incidência, dado por \vec{k}_i . Para isso deve-se girar o referencial da molécula, que aqui será dado pelas coordenadas sem linha (θ, ϕ) , para o referencial do laboratório (coordenadas com linha). O primeiro passo, é expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.98)$$

em que foi colocado o índice B para indicar o referencial da molécula (do inglês *body frame*), e explicitado a dependência em \vec{k}_i e \vec{k}_f na amplitude de espalhamento. Os coeficientes da expansão $f_{lm}(\vec{k}_i, k_f)$ são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \quad (2.99)$$

e o vetor \vec{k}_f é dado por $(k_f, \theta, \phi) = (k_f, \hat{k}_f)$.

Para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório (f^L), que é

a f^B girada, é preciso girar os Y_l^m . Para isto são usadas as matrizes de rotação de Wigner [46] $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$, em que α , β e γ são os ângulos de Euler¹¹ [46]. Nesta rotação são usados $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$, na figura 2.4 são mostrados esses ângulos, em que o eixo z' do referencial do laboratório é colocado ao longo de \vec{k}_i .

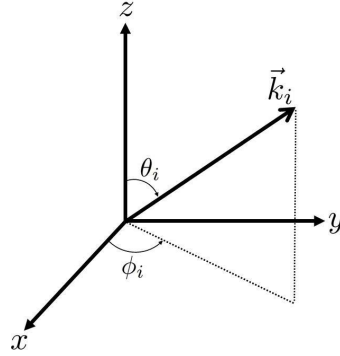


Figura 2.4: Ângulos usados na mudança de referencial: $\alpha = \phi_i$, $\beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$. O eixo z' é colocado ao longo da direção de incidência, dada por \vec{k}_i .

Sabe-se que os harmônicos esféricos são rotacionados pelas matrizes $D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ de acordo com:

$$Y_l^{m'}(\hat{k}_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.100)$$

e pode-se obter a relação inversa, dada por (2.101)

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{m'=-l}^l D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}_f) \quad (2.101)$$

Assim, a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório $f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$ será dada por:

$$f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l}^l f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) D_{mm'}^*(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\hat{k}_f) \quad (2.102)$$

¹¹Os ângulos de Euler representam uma sequência de rotações feitas em um sistema de coordenadas. Primeiro uma rotação de um ângulo α em torno do eixo z ; então é feita uma segunda rotação de β em torno de x e por fim uma rotação de γ em torno de z .

Em um experimento de espalhamento, as moléculas estão orientadas aleatoriamente. Na expressão calculada para a amplitude de espalhamento isso é levado em conta fazendo uma média sobre a direção de incidência \hat{k}_i , o que é equivalente a manter a molécula fixa e considerar diversas orientações para \hat{k}_i . Assim, a seção de choque diferencial no referencial do laboratório é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \quad (2.103)$$

em que os ângulos no referencial do laboratório são denotados por $\hat{k}_f' = (\theta', \phi')$. Ainda é feita uma soma sobre o ângulo ϕ' e sobre os estados iniciais de spin e uma soma sobre os estados finais de spin do elétron do contínuo para a obtenção da seção de choque física [56]. Para o espalhamento elástico, tem-se ainda que $k_i = k_f$, removendo a dependência em k_i e k_f da seção de choque (2.103).

2.5 O Potencial de Dipolo

Devido ao fato de que no método SMC são empregadas funções de quadrado integrável como funções de base, tem-se que a interação elétron-molécula é melhor descrita na região de curto alcance. Porém, quando a molécula alvo possui momento de dipolo elétrico, este contribui com um potencial de longo alcance, que tem sua descrição completa truncada pelo curto alcance da base. Para contornar este problema é usada a primeira aproximação de Born [45] para obter a amplitude de espalhamento devido ao momento de dipolo da molécula, que é dada por:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2} \quad (2.104)$$

em que o índice *FBA* indica a primeira aproximação de Born (do inglês, *First Born Approximation*), \vec{D} é o momento de dipolo da molécula alvo e \vec{k}_i e \vec{k}_f são os momentos inicial

e final do elétron do contínuo. Para incluir os efeitos devido ao potencial de dipolo na seção de choque, expande-se as amplitudes de espalhamento obtidas com o SMC (f^{SMC}) e com a primeira aproximação de Born (f^{FBA}) em harmônicos esféricos. A amplitude de espalhamento obtida com o método SMC, quando expandida em harmônicos esféricos, será bem descrita até um determinado l_{SMC} . Assim, ao fazer a inclusão dos efeitos de longo alcance do momento de dipolo é preciso descontar de f^{FBA} as contribuições até o l_{SMC} , de forma que as contribuições na amplitude de espalhamento para l 's até l_{SMC} são dadas por f^{SMC} e para $l > l_{SMC}$ são dadas por f^{FBA} . Assim, a amplitude de espalhamento final será dada por:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) + [f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f)] \quad (2.105)$$

em que os f_{lm} são os coeficientes da expansão. Este procedimento é chamado de Born *closure*. É importante ressaltar que o l_{SMC} depende da energia da colisão e é escolhido a fim de obter o melhor ajuste para a seção de choque diferencial para ângulos maiores com e sem a correção do momento de dipolo.

A principal motivação deste trabalho é obter as posições em energia em que ocorrem as ressonâncias, que não são afetadas pelo longo alcance do dipolo¹². Assim, ao longo deste trabalho não foi incluída a correção do potencial de dipolo nas seções de choque integrais. Porém, tendo em vista que os efeitos de longo alcance do dipolo se manifestam mais em baixos ângulos de espalhamento, foi utilizado o procedimento de Born *closure* nas seções de choque diferenciais.

Neste ponto, é interessante invocar a teoria semiclássica do espalhamento para explicar dois pontos: por que para o espalhamento por um potencial de longo alcance o espalhamento é mais pronunciado a baixos ângulos e por que, nesse caso, são exigidas

¹²O leitor pode consultar as referências [57] ou [58] em que são apresentadas seções de choque obtidas com o SMCP com e sem a correção do momento de dipolo.

ondas parciais maiores (l 's maiores) no cálculo da seção de choque.

Tome por exemplo, o espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 , representado na figura 2.5. O parâmetro de impacto b é definido como a distância perpendicular do eixo da esfera à linha da trajetória inicial. O ângulo de espalhamento é θ . Quanto maior o parâmetro de impacto¹³ b , menor será o ângulo de espalhamento θ [59]. Conforme b tende a r_0 , θ tende a zero.

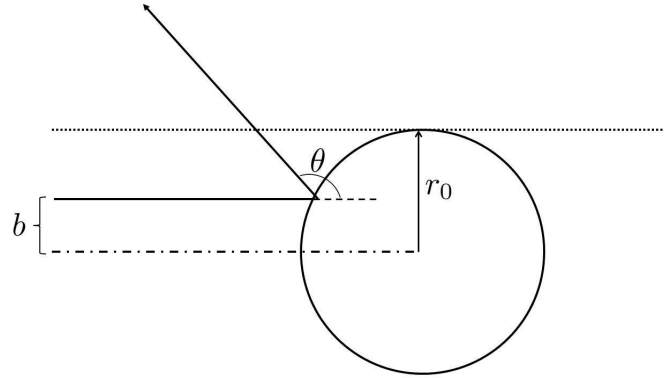


Figura 2.5: Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 . Para uma partícula incidindo com parâmetro de impacto b (linha cheia), o ângulo de espalhamento será θ . Quanto maior o parâmetro de impacto, menor o ângulo de espalhamento. Note que para o caso limite, em que $b = r_0$ (linha pontilhada), $\theta = 0$.

O momento angular \vec{L} é dado por: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ (em módulo $L = rp \sin \alpha$), em que \vec{p} é o momento linear da partícula e \vec{r} é o vetor posição (p e r são os módulos do momento linear e do vetor posição; α é o ângulo entre eles). Usando trigonometria pode-se mostrar facilmente que $L = bp$. E, portanto, o parâmetro de impacto pode ser escrito como: $b = \frac{L}{p}$. Quantizando L e p tem-se que: $b = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{\hbar k} \sim \frac{l}{k}$. Assim, pode-se escrever $l \sim bk$. Note que quanto maior o parâmetro de impacto, maior será o l ¹⁴. Ainda, pegando o caso limite $b = r_0$, $l = kr_0$. Aumentar r_0 , seria análogo a considerar um potencial de maior alcance, o que implicaria em ondas parciais maiores (l 's maiores).

¹³Um parâmetro de impacto maior é análogo a um potencial de maior alcance.

¹⁴E é este que determinará quantos termos serão incluídos na expansão em ondas parciais no cálculo da amplitude de espalhamento.

2.6 Os Pseudopotenciais

Como já dito, quanto maior o número de elétrons, maior o número de orbitais atômicos e, conseqüentemente, maior o esforço computacional no cálculo de integrais. Os elétrons de uma molécula podem ser separados em dois grupos: os elétrons de caroço (que estão ligados ao núcleo mais fortemente) e os de valência. Assim, apenas os elétrons de valência são acessíveis no processo de espalhamento de elétrons de baixa energia¹⁵. Por exemplo, efeitos de troca acontecerão apenas entre o elétron do contínuo e elétrons de valência. Isso posto, poderia-se eliminar esses elétrons de caroço, reduzindo o custo computacional e sem prejudicar os resultados de espalhamento. Para isso são utilizados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [36] para substituir os elétrons de caroço e os núcleos atômicos. Esses pseudopotenciais tem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.106)$$

em que \hat{V}_{core} e \hat{V}_{ion} são dados pelas equações (2.107) e (2.108).

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}(\rho_i^{1/2} r) \quad (2.107)$$

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^{+l} |lm\rangle \langle lm| \quad (2.108)$$

Em que Z_v é a carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i são listados na referência [36].

A implementação se dá substituindo os termos $(-\frac{Z}{r})$ pelo pseudopotencial \hat{V}_{PP} . Assim, no método Hartree-Fock, por exemplo, a integral:

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left(-\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu} \quad (2.109)$$

¹⁵Além disso, os elétrons de valência são os responsáveis pelas ligações químicas.

passa a ser:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{PP} \phi_\nu \quad (2.110)$$

e no SMC, integrais envolvendo uma onda plana e um orbital atômico, como:

$$V_{k\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(-\frac{Z}{r} \right) \phi_\nu \quad (2.111)$$

passam a ser:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu \quad (2.112)$$

Como mencionado na Seção 2.2, os orbitais atômicos são expandidos em termos de funções gaussianas cartesianas (2.27), e desta forma as integrais são calculadas analiticamente. Essas funções gaussianas cartesianas usadas como funções de base precisam ser geradas de acordo com o pseudopotencial empregado, isso foi feito como descrito na referência [60].

2.7 Ressonâncias

Durante o processo de espalhamento de elétrons por moléculas pode ocorrer a formação de ressonâncias, também chamadas de íons negativos temporários. O fenômeno consiste no aprisionamento temporário do elétron incidente na região da molécula [61, 62, 63], por isso o nome íon negativo temporário. Ocorre em energia aproximadamente bem definida e tem tempo de vida da ordem de 10^{-15} a 10^{-10} s [62], tendo duração maior que o tempo típico de passagem do elétron pela molécula (da ordem de 10^{-16} s para energia de colisão de 1 eV [49]). A largura em energia ($\Delta E = \Gamma$) e o tempo de vida ($\Delta t = \tau$) da ressonância se relacionam pelo princípio da incerteza: $\Delta E \Delta t \approx h$ [45].

As ressonâncias são classificadas como de forma ou caroço excitado, de acordo com

o mecanismo responsável pelo aprisionamento do elétron na molécula. Quando o elétron incidente é conectado ao estado fundamental da molécula pelo potencial de interação, a ressonância é chamada de ressonância de forma, porque é a forma do potencial que aprisiona o elétron [62]. Um modelo simples, porém capaz de descrever ressonâncias de forma é dado na figura 2.6.

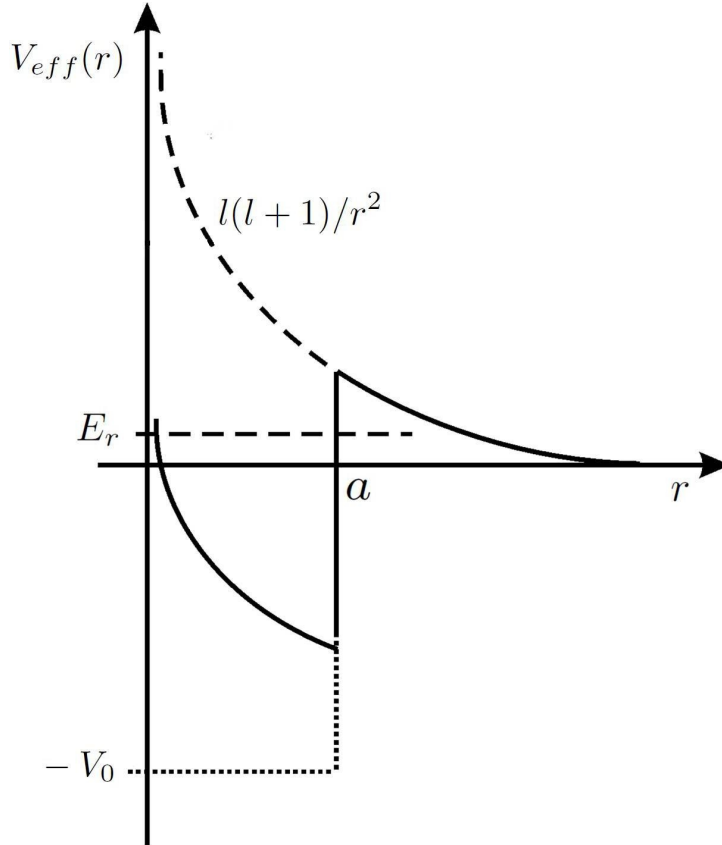


Figura 2.6: Potencial típico capaz de suportar uma ressonância de forma. E_r é a energia da ressonância.

O potencial efetivo é dado pela soma do potencial atrativo $V(r) = -V_0$ com o potencial repulsivo $l(l+1)/r^2$ dado pela barreira de momento angular. Deve-se notar que o potencial efetivo (V_{eff}) é atrativo a curtas distâncias e repulsivo a distâncias grandes. Uma partícula incidente com energia E_r pode formar um estado ligado na região atrativa, isto é, é possível ajustar um número inteiro de meios-comprimentos de onda nesta região [64].

Ainda, deve-se notar que quando $l = 0$ o potencial efetivo (V_{eff}) será puramente atrativo, e, neste caso, apenas estados genuinamente ligados (energia negativa) são permitidos [64].

Ressonâncias de caroço excitado são associadas a um estado eletrônico excitado da molécula, que é chamado de estado **pai**. O elétron incidente excita a molécula e então pode ficar aprisionado na região dela. Este tipo de ressonância também é chamado de ressonância de um buraco e duas partículas, pois além do elétron incidente ocupando um orbital antes vazio, também houve a promoção de um elétron de um orbital ocupado para um orbital vazio, totalizando um buraco e duas partículas. Elas são classificadas de acordo com a sua energia com respeito ao estado pai: (i) se a ressonância se localiza abaixo do estado pai tem-se uma ressonância de caroço excitado do tipo I ou de Feshbach; (ii) se a ressonância se localiza acima do estado pai, é chamada de ressonância do tipo II. Neste segundo tipo, quem aprisiona o elétron incidente é a forma do potencial, por isso uma ressonância do tipo II também é chamada de ressonância de forma de caroço excitado [62]. Na figura 2.7 é apresentada uma representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias.

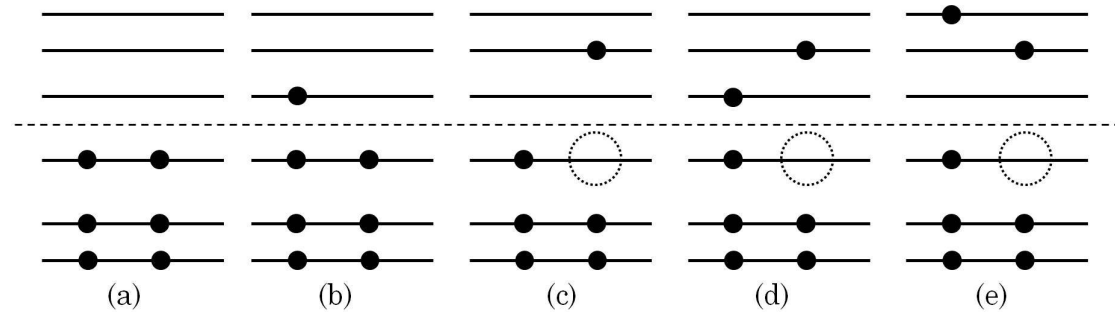


Figura 2.7: Representação pictórica dos diferentes tipos de ressonâncias. Em (a), estado fundamental (a linha pontilhada serve apenas para separar os orbitais que estão ocupados dos orbitais vazios, no estado fundamental). Caso um elétron ocupe um orbital vazio da molécula neutra, tem-se uma ressonância de forma, dada na figura (b). Uma ressonância de caroço excitado é acompanhada de uma excitação da molécula neutra, este estado excitado é chamado de estado pai, figura (c). Caso o aprisionamento do elétron do contínuo seja em um orbital de energia menor que o do estado excitado, tem-se uma ressonância do tipo I, na figura (d). Caso a energia seja maior, tem-se uma ressonância de caroço excitado do tipo II, na figura (e).

As ressonâncias são verificadas nas seções de choque através de estruturas pronunciadas nas mesmas. Outra forma de verificar a presença de uma ressonância é através da autofase que, num caso ideal, varia de π radianos na região da ressonância [61]. Assim, pode ocorrer o aparecimento de alguma estrutura na seção de choque que, quando analisado o comportamento da autofase para o mesmo intervalo de energia, não indique um processo ressonante.

Ainda, é possível estimar a energia em que ocorrerá uma ressonância de forma fazendo uso de relações empíricas de escala. Essas servem para relacionar a energia em que ocorre uma ressonância de forma, obtida experimentalmente, com a energia do orbital vazio apropriado, obtido em cálculos de estrutura eletrônica. No geral, busca-se uma relação da forma [38, 65]:

$$VAE = m \times VOE + b \quad (2.113)$$

em que VAE (do inglês, *Vertical Attachment Energy*) é a energia da ressonância, VOE (do inglês, *Virtual Orbital Energy*) é a energia do orbital vazio e b e m são coeficientes que são ajustados de acordo com um conjunto de dados disponíveis. Para um dado conjunto de moléculas em que se conhece a energia ressonante, é calculada a energia do orbital vazio responsável por aquela ressonância e então os parâmetros b e m são obtidos. Uma vez obtida uma relação empírica de escala, esta pode ser usada para prever a energia de ressonâncias desconhecidas (sem dados experimentais). No geral elas fornecem boas relações mas funcionam melhor para moléculas com estruturas semelhantes [38].

Capítulo 3

Resultados - As Halopirimidinas

As halopirimidinas formam uma importante classe de moléculas devido ao fato de que elas são precursoras de muitos fármacos usados na pesquisa biomédica. Um exemplo é a 5-bromodeoxiuridina (5BrdU), que é o análogo halogenado da timidina, usado como radiosensibilizador no tratamento de câncer por radioterapia [29, 30].

As halopirimidinas são obtidas a partir da pirimidina, substituindo o hidrogênio da posição 2 ou 5 por um halogênio, que neste trabalho foi feito para cloro, bromo e iodo. Na figura 3.1 são apresentadas as estruturas geométricas otimizadas para a pirimidina e seus derivados halogenados 2-cloro-, 5-cloro-, 2-bromo-, 5-bromo-, 2-iodo- e 5-iodopirimidina. Todas essas moléculas apresentam momento de dipolo, seus valores calculados são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tabela com os momentos de dipolo calculados para as halopirimidinas.

molécula	momento de dipolo (D)
2-cloropirimidina	4,59
5-cloropirimidina	0,75
2-bromopirimidina	4,28
5-bromopirimidina	0,96
2-iodopirimidina	3,98
5-iodopirimidina	1,18

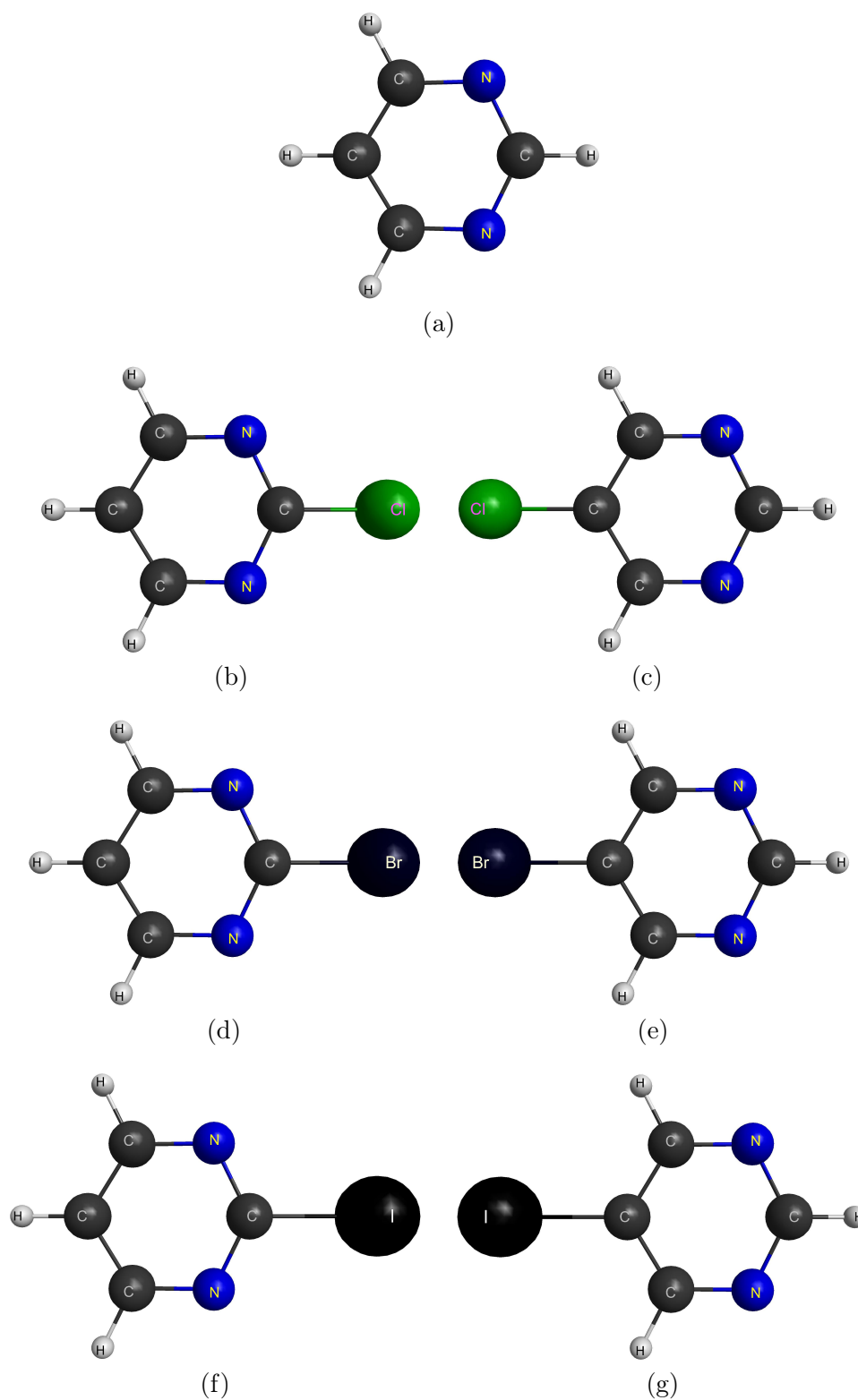


Figura 3.1: Estruturas geométricas das moléculas (a) pirimidina, (b) 2-cloropirimidina, (c) 5-cloropirimidina, (d) 2-bromopirimidina, (e) 5-bromopirimidina, (f) 2-iodopirimidina e (g) 5-iodopirimidina. A geometria foi otimizada usando o pacote GAMESS[66] e as figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [67]

Percebe-se que as 2-halopirimidinas possuem maior momento de dipolo quando comparadas aos seus isômeros com o halogênio na posição 5, devido a maior proximidade entre halogênio e nitrogênios nessas moléculas.

Neste capítulo serão apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons por halopirimidinas. Essas seções de choque foram obtidas usando o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Os cálculos foram efetuados para energias até 10 eV nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Devido ao anel com três ligações duplas, é esperado encontrar nas halopirimidinas três ressonâncias de forma do tipo π^* , concentradas no anel. Ainda é esperado uma do tipo σ^* , na ligação carbono–halogênio. Modelli e co-autores [37], usando espectroscopia de transmissão eletrônica, apresentaram valores para as energias das ressonâncias para a 2-cloro-, 2-bromo- e 5-bromopirimidina. Eles apresentaram valores para a ressonância σ^* e para duas π^* , que eles classificaram, usando cálculos de estrutura eletrônica, como a segunda e a terceira ressonâncias. Usando uma relação empírica de escala, os autores estimaram a π_1^* em 0,1 eV que, por estar em energia muito baixa, não é acessível ao experimento. Na tabela 3.2 são apresentados os valores experimentais para as ressonâncias da 2-cloropirimidina e das bromopirimidinas.

Tabela 3.2: Tabela com as posições experimentais (em eV) para as ressonâncias das halopirimidinas.

molécula	Modelli e co-autores [37]			
	$\pi_1^* (A_2)$	$\pi_2^* (B_1)$	$\sigma^* (A_1)$	$\pi_3^* (B_1)$
2-cloropirimidina	-	0,48	2,74	3,85
2-bromopirimidina	-	0,50	1,80	3,72
5-bromopirimidina	-	0,48	1,12	3,84

Os cálculos de espalhamento foram efetuados na geometria otimizada no estado fundamental das moléculas. Para a otimização da geometria foi utilizado o pacote GAMESS [66], no grupo de simetria C_{2v} e usando teoria de perturbação de Møller-Plesset

de segunda ordem (MP2). Foi empregada a base 6-31G(2d,1p) para as cloropirimidinas e para as bromopirimidinas; como a base N31 não está disponível para o iodo, foi empregada a base 3-21G(2d,1p) para as iodopirimidinas. Com a geometria otimizada, é feita a descrição do alvo na aproximação Hartree-Fock. Nesta etapa são empregados pseudo-potenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter para descrever os elétrons de caroço e funções do tipo gaussianas cartesianas (veja a equação (2.27)) para descrever os elétrons de valência. Foram usadas seis funções do tipo s , cinco funções do tipo p e uma função do tipo d em cada átomo de Carbono, Nitrogênio, Cloro, Bromo e Iodo. Na tabela 3.3 são apresentados os expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas nesses átomos. Na tabela 3.4 são apresentados os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas cartesianas usadas nos Hidrogênios.

Tabela 3.3: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos átomos Carbono, Nitrogênio, Bromo, Cloro e Iodo.

		Expoentes				
		C	N	Cl	Br	I
Tipo s		12,49408	17,56987	10,49065	6,779740	4,497056
		2,470291	3,423613	6,836599	1,071059	1,034061
		0,614027	0,884301	2,420592	0,748707	0,586050
		0,184029	0,259045	0,513579	0,202254	0,229555
		0,036799	0,053066	0,188863	0,036220	0,071496
		0,013682	0,022991	0,062954	0,009055	0,036150
Tipo p		5,228869	7,050692	6,037205	4,789276	4,343653
		1,592058	1,910543	2,012401	1,856547	1,065825
		0,568612	0,579261	0,686842	0,664700	0,365993
		0,210326	0,165395	0,218056	0,265909	0,118764
		0,072250	0,037192	0,071193	0,098552	0,028456
Tipo d		0,126278	0,208920	0,161199	0,275692	0,174918

O conjunto de funções gaussianas dadas na tabela 3.3 foi usado nos cálculos para as bromopirimidinas, iodopirimidinas e 2-cloropirimidinas. Para a 5-cloropirimidina a base $6s5p1d$ se mostrou instável, em especial para o cálculo de espalhamento da simetria A_2 .

Tabela 3.4: Tabela com os expoentes e os coeficientes das funções Gaussianas cartesianas usadas no átomo de Hidrogênio.

Hidrogênio		
	Expoente	Coeficiente
Tipo <i>s</i>	13,3615	0,130844
	2,0133	0,921539
	0,4538	1,00
	0,1233	1,00
Tipo <i>p</i>	0,75	1,00

Assim, foi necessário usar uma nova base para as contas de espalhamento dessa molécula. Foi usada a base $5s4p2d$ no Carbono e no Nitrogênio e $7s5p2d$ no Cloro para os cálculos da 5-cloropirimidina, cujos expoentes são dados na tabela 3.5. Para os hidrogênios foi usada a mesma base.

Tabela 3.5: Tabela com os expoentes das funções Gaussianas cartesianas usadas nos átomos Carbono, Nitrogênio, e Cloro no cálculo da 5-cloropirimidina.

Expoentes			
	C	N	Cl
Tipo <i>s</i>	12,49628	17,56734	10,49065
	2,470286	3,423615	6,836599
	0,614028	0,884301	2,420592
	0,184028	0,259045	0,513579
	0,039982	0,055708	0,188863
			0,062954
			0,015738
Tipo <i>p</i>	4,911060	7,050692	6,037205
	1,339766	1,910543	2,012401
	0,405869	0,579261	0,686842
	0,117446	0,165395	0,218056
			0,071193
Tipo <i>d</i>	0,603592	0,403039	1,611766
	0,156753	0,091192	0,328314

Na figura 3.2 é apresentada uma comparação entre as seções de choque integral (SCI),

na aproximação estático-troca, para a simetria A_2 da 5-cloropirimidina usando as duas bases. Note que com a base inicial foram obtidos dois picos enquanto era esperado apenas um e com a nova base o primeiro pico não aparece, mostrando se tratar de um pico espúrio na seção de choque.

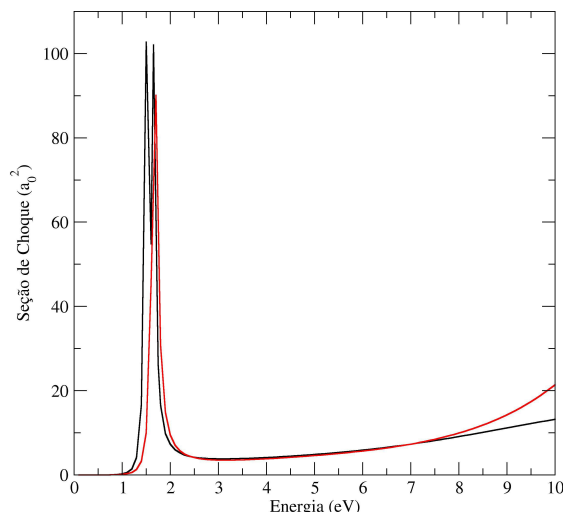


Figura 3.2: Seção de choque integral na aproximação estático-troca para a simetria A_2 da 5-cloropirimidina. Linha preta é referente ao cálculo com a base $6s5p1d$ e linha vermelha é $5s4p2d$ no C e N e $7s5p2d$ no Cl.

Na figura 3.3, são apresentadas as seções de choque integral por simetria para a molécula 2-cloropirimidina. A linha preta corresponde ao cálculo na aproximação ET, enquanto as linhas coloridas correspondem aos cálculos na aproximação ETP. Para os cálculos incluindo efeitos de polarização, aumenta-se a base usada na aproximação ET incluindo configurações que são obtidas a partir de excitações virtuais do alvo. Em geral, para as simetrias que apresentam ressonâncias π^* são usadas apenas excitações do alvo com acoplamento de spin singleto, a fim de não supercorrelacionar a posição desta. Este procedimento foi adotado para as simetrias B_1 e A_2 . Já para as simetrias que não apresentam ressonância do tipo π^* são usadas excitações do alvo com acoplamento de spin singleto e tripleto, isso foi feito para as simetrias A_1 e B_2 . Devido às similaridades dos sistemas apresentados aqui é preciso que eles recebam um tratamento de mesma qualidade

para a polarização. Assim, buscou-se que eles tivessem aproximadamente um espaço de configurações de mesmo tamanho. Para a simetria A_2 foram usadas aproximadamente 4550 configurações, 4700 configurações para a simetria B_1 , 10000 configurações para a simetria B_2 e para a simetria A_1 aproximadamente 10200 configurações.

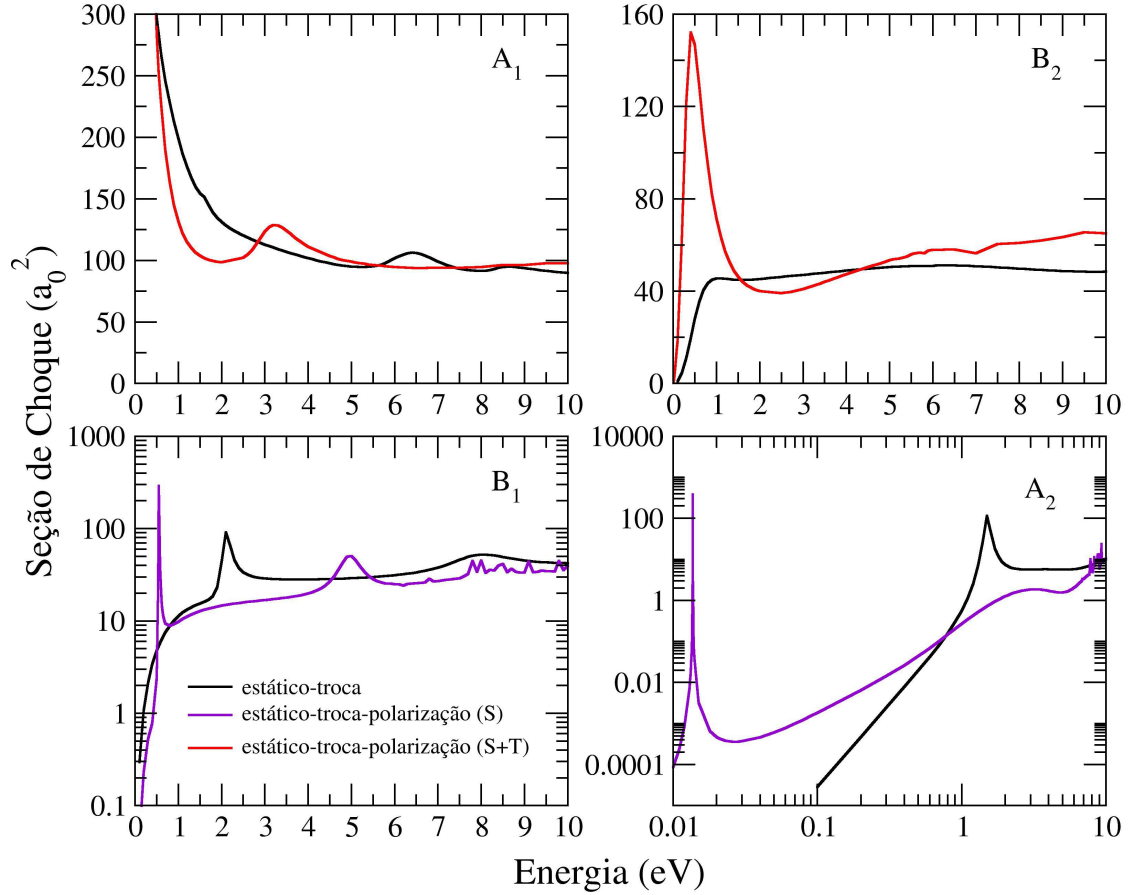


Figura 3.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a 2-cloropirimidina. Ressonância σ^* na simetria A_1 , uma ressonância π^* na simetria A_2 e duas ressonâncias π^* na simetria B_1 . Nas simetrias A_2 e B_1 , acima de 6 eV aparecem algumas estruturas classificadas como pseudo ressonâncias que surgem na seção de choque devido a estados do alvo, que a princípio já estariam abertos, serem tratados como fechados.

Da figura 3.3 percebe-se que, embora a aproximação ET não englobe toda a física do problema de espalhamento, ela fornece as simetrias em que ocorrerão ressonâncias. Dos resultados na aproximação ET já é possível prever a ressonância σ^* na simetria

A_1 , a primeira ressonância π^* na simetria A_2 e as outras duas π^* na simetria B_1 . Ao incluir os efeitos de polarização as posições das ressonâncias são colocadas em mais baixa energia, como era esperado. Nesta aproximação a posição da ressonância σ^* , na simetria A_1 é colocada em 3,2 eV, em bom acordo com o valor experimental de 2,74 eV. As ressonâncias π^* de mais baixa energia são colocadas em 0,01 eV e 0,55 eV, nas simetrias A_2 e B_1 , respectivamente. Também em bom acordo entre teoria e experimento para a ressonância π_2^* . Porém neste cálculo a terceira ressonância π^* é colocada em 5,0 eV, aproximadamente 30% acima do valor experimental.

De fato, a terceira ressonância π^* de sistemas derivados do benzeno¹ exigem de algum cuidado extra para uma correta caracterização. Em 1975, em um trabalho em que foram medidas as posições das ressonâncias do benzeno e de uma série de derivados nitrogenados, Nenner e Schulz [39] apontaram que a terceira ressonância desses compostos apresenta um caráter misto de ressonância de forma e de caroço excitado, devido à presença de estados excitados tripleto de baixa energia. Mais recentemente, em 2007, Winstead e McKoy [17, 18] mostraram, através de cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento para pirazina², que de fato existe essa mistura na terceira ressonância e, ainda, que para uma correta descrição desta ressonância é fundamental a inclusão de excitações do alvo com acoplamento de spin tripleto. Na figura 3.4 são apresentadas SCIs para a simetria B_{2g} da pirazina, obtidas por Winstead e McKoy [17, 18], onde está contida a terceira ressonância π^* . São apresentadas SCIs para diferentes tratamentos da polarização.

Da figura 3.4 observa-se que para uma correta descrição da terceira ressonância é fundamental a inclusão de estados excitados do alvo com acoplamento de spin tripleto, além disso, a grande discrepância entre resultado calculado e experimental é devido a

¹A pirimidina é obtida a partir do benzeno, substituindo dois grupos CH por um N, nas posições 1 e 3. Como uma halopirimidina é obtida da pirimidina, pode-se dizer que os sistemas estudados neste capítulo são derivados do benzeno.

²A pirazina é um isômero da pirimidina. É obtida a partir do benzeno substituindo dois grupos CH por um N nas posições 1 e 4. Ela apresenta cada ressonância π^* em uma simetria, por isso é mais fácil descrever adequadamente cada uma de suas ressonâncias.

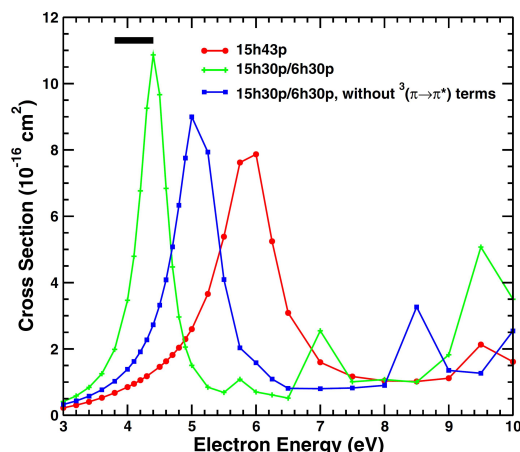


Figura 3.4: Seção de choque integral para a simetria B_{2g} da pirazina, onde está contida a terceira ressonância π^* . A barra preta indica a posição experimental da terceira ressonância. A linha vermelha indica o cálculo na aproximação ETP em que foram incluídas apenas excitações do alvo com acoplamento de spin singleto. A linha verde indica o cálculo na aproximação ETP, em que além das excitações singleto também foram incluídas excitações do alvo com acoplamento de spin tripleto. Para maiores detalhes consultar a referência [17].

descrição da terceira ressonância sem a inclusão desses estados. Isso posto, foi feito um segundo cálculo para a simetria B_1 incluindo excitações do tipo tripleto. Na figura 3.5 é apresentada a SCI para a simetria B_1 da 2-cloropirimidina, agora com o segundo cálculo em que foram incluídas excitações do alvo com acoplamento de spin tripleto. Neste cálculo foram usadas aproximadamente 9300 configurações para todas as halopirimidinas. Com esse novo cálculo a posição da terceira ressonância fica em 4,3 eV, em melhor acordo com o valor experimental. Contudo, a segunda ressonância (primeira da simetria B_1) não aparece nesta nova seção de choque, pois devido à inclusão das excitações do tipo tripleto, ela foi supercorrelacionada.

Além de estimar a posição de uma ressonância de forma, usando cálculos de estrutura eletrônica é possível obter as representações gráficas dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias. Usando a base 3-21G(1d) foram obtidos os orbitais vazios para a 2-

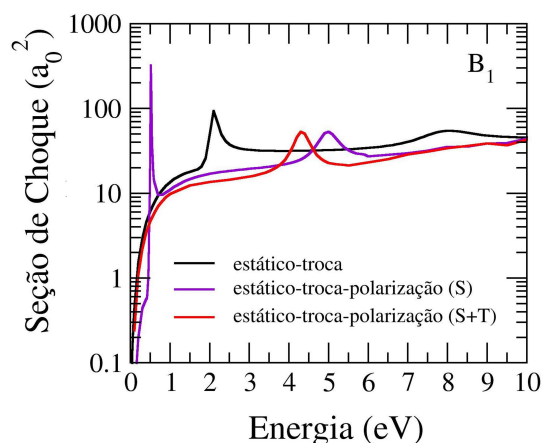


Figura 3.5: Seção de choque integral para a simetria B_1 da 2-cloropirimidina. Observa-se que com o segundo cálculo, incluindo excitações do alvo com acoplamento de spin tripleto a terceira ressonância fica melhor descrita.

cloropirimidina, que são apresentados na figura 3.6. São mostrados os orbitais LUMO³, LUMO+1 e LUMO+4, que são orbitais π^* , e o LUMO+2, que é um orbital σ^* .

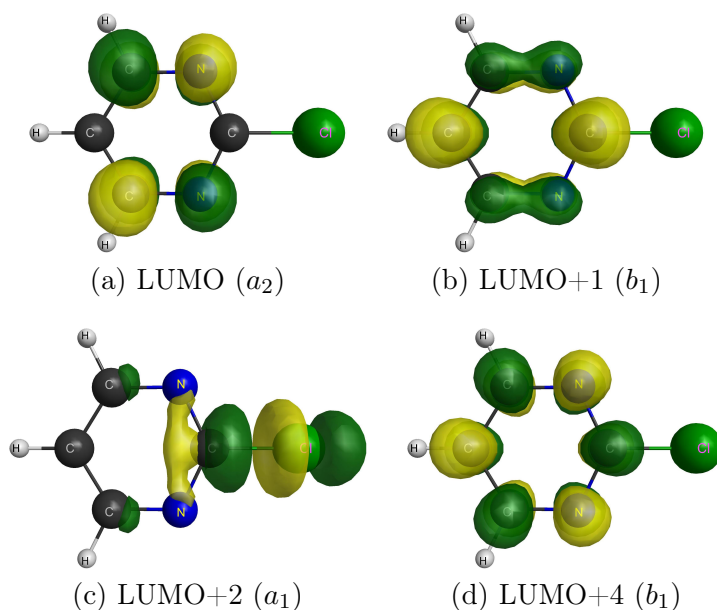


Figura 3.6: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-cloropirimidina. Em geral usa-se letras minúsculas para indicar a simetria a qual pertence um orbital molecular.

³Orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês *Lower Unoccupied Molecular Orbital*

Nota-se que há uma relação direta entre as simetrias as quais pertencem esses orbitais e a ordem das ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento.

Na figura 3.7 são apresentadas as SCI por simetria para a 5-cloropirimidina. Nesta figura já são mostrados os dois cálculos para a simetria B_1 , o primeiro (linha violeta) para representar a ressonância π_2^* e o segundo (linha vermelha) para representar a π_3^* .

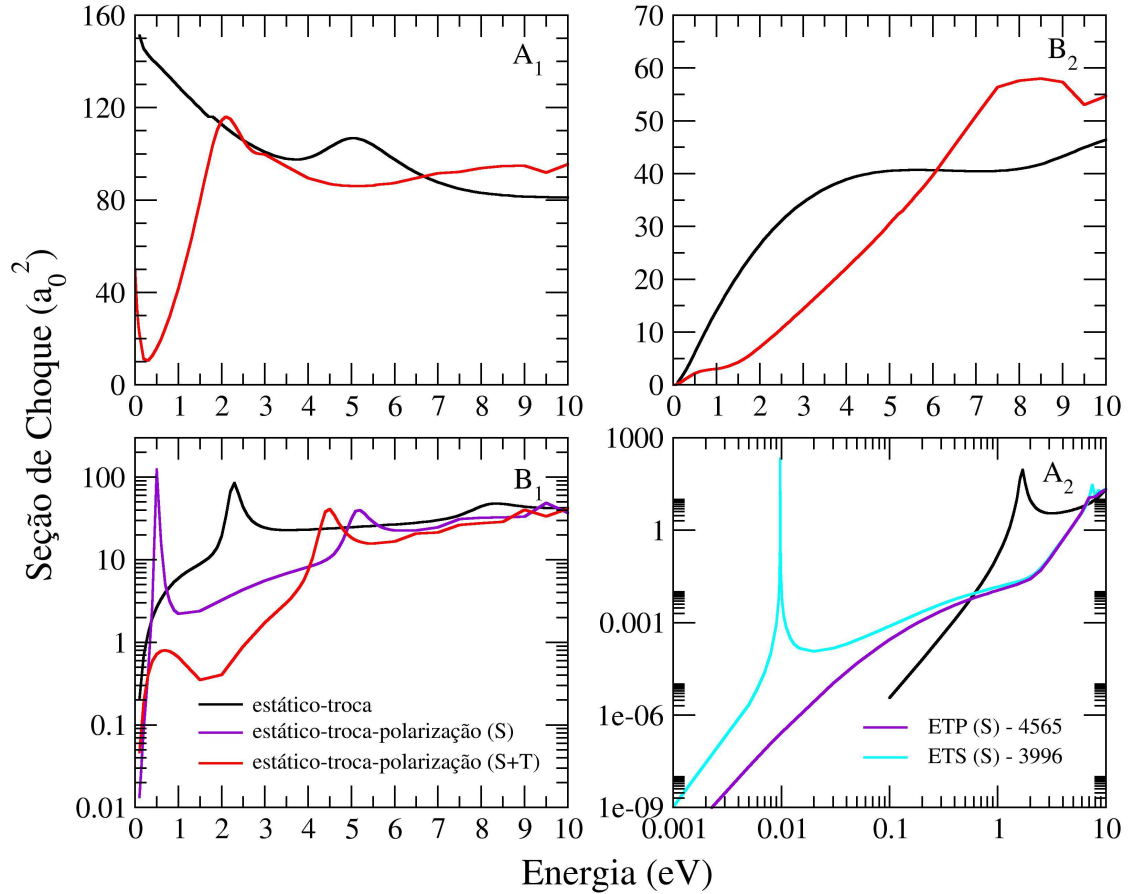


Figura 3.7: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a 5-cloropirimidina. Ressonância σ^* na simetria A_1 , uma ressonância π^* na simetria A_2 e duas ressonâncias π^* na simetria B_1 . Na simetria A_2 são apresentados dois cálculos: um utilizando 4565 configurações e outro com 3996 configurações.

Ainda, na figura 3.7 são apresentados dois cálculos para a simetria A_2 da 5-cloropirimidina. Com o primeiro cálculo, usando um espaço de configurações similar ao usado para a 2-cloropirimidina, não foi possível descrever a primeira ressonância π^* . De fato,

devido ao alvo ser descrito na aproximação de Hatree-Fock (ou seja, sem correlação), e ao tratamento da polarização ser correlacionado, pode acontecer da ressonância ficar muito abaixo do esperado (quando esperada em energia muito baixa pode acontecer de nem aparecer na seção de choque). Neste caso, diz-se que a ressonância foi supercorrelacionada. Antes de tratar a polarização de outras formas, por exemplo, diminuindo o espaço de configurações, é preciso saber se o estado ressonante é ou não esperado. Uma das formas de se fazer isso é usando relações empíricas de escala, já comentadas no Capítulo 2. Assim, seguindo o descrito na referência [38], a geometria da 5-cloropirimidina foi otimizada no nível de aproximação MP2, usando a base 6-31G(1d). Usando a geometria otimizada, foi feito um cálculo Hatree-Fock em que foi obtida a energia do orbital vazio (VOE) correspondente a primeira ressonância. Assim, usando a relação empírica de escala [38]: $VAE_{N31} = 0,64795 \times VOE - 1,4298$ foi possível estimar o valor desta ressonância (VAE_{N31}) em aproximadamente 0,11 eV. Presumida a existência da ressonância π_1^* , foi feito um segundo cálculo de espalhamento para a simetria A_2 usando um espaço de configurações menor. Neste novo cálculo a π_1^* ficou em aproximadamente 0,01 eV.

Na figura 3.8 são mostrados os orbitais vazios para a 5-cloropirimidina.

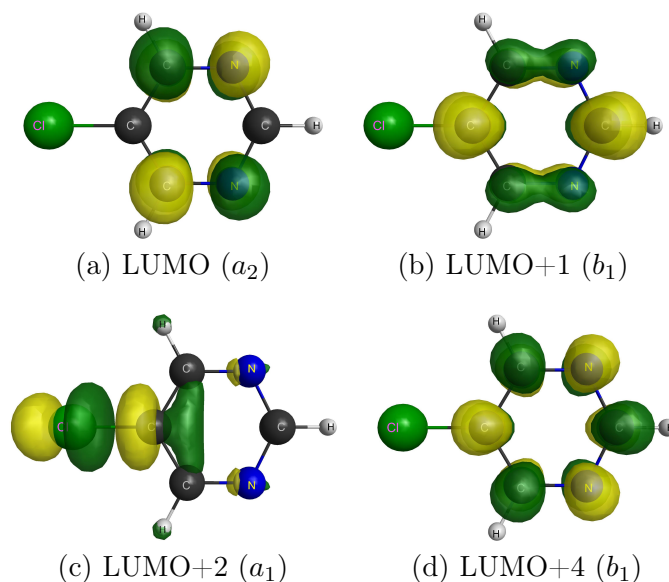


Figura 3.8: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 5-cloropirimidina.

Nota-se uma relação direta entre esses orbitais e as ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento.

Na figura 3.9 são apresentadas as SCI por simetria para a molécula 2-bromopirimidina. Observa-se a presença de três ressonâncias π^* , uma na simetria A_2 e duas na simetria B_1 . A ressonância π_2^* ficou localizada em 0,52 eV, em excelente acordo com a posição experimental de 0,50 eV. Já a ressonância π_3^* ficou em 5,0 eV no primeiro cálculo para a simetria B_1 e em 4,3 eV para o segundo cálculo em melhor acordo com o dado experimental de 3,72 eV. Já na simetria A_1 é observada a ressonância σ^* , em 1,9 eV, em excelente acordo com o valor experimental de 1,8 eV.

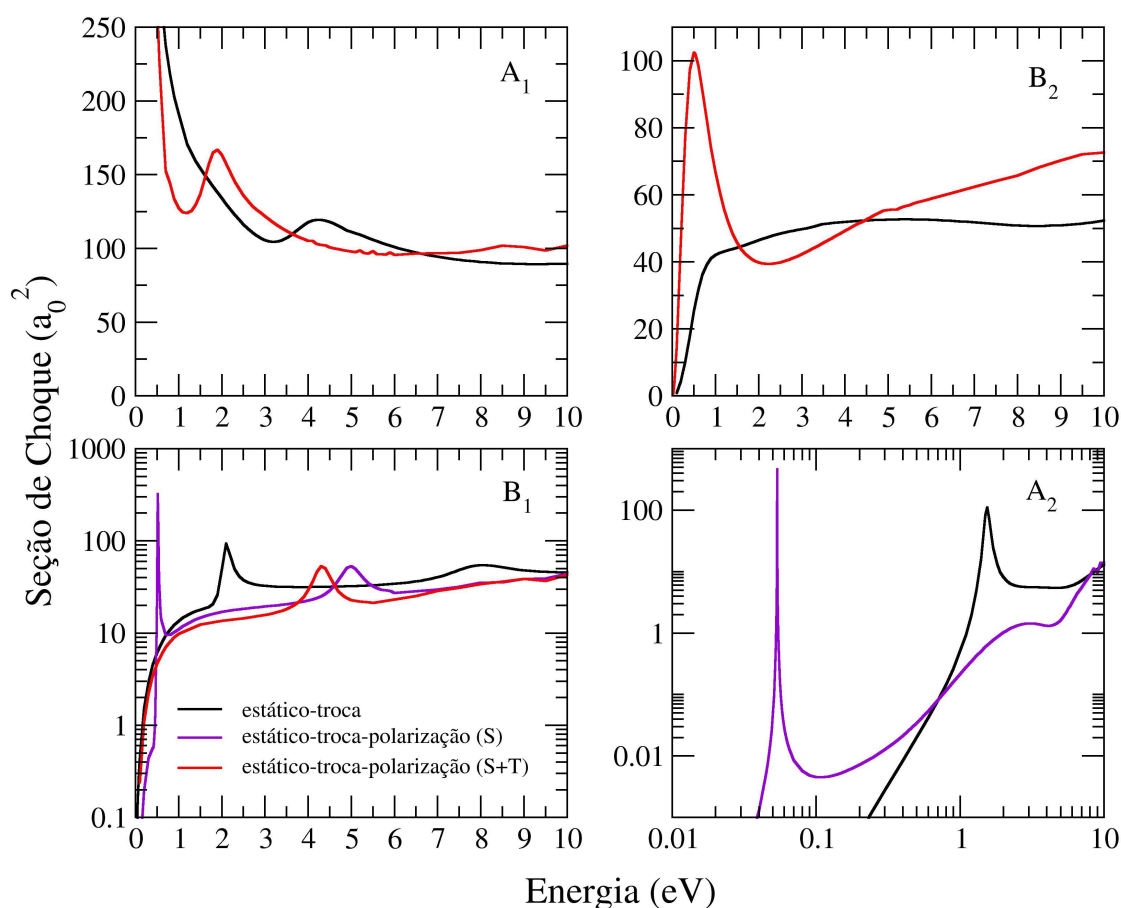


Figura 3.9: SCI por simetria para a 2-bromopirimidina. Ressonância σ^* na simetria A_1 , uma ressonância π^* na simetria A_2 e duas ressonâncias π^* na simetria B_1 .

Na figura 3.10 são apresentados os orbitais vazios responsáveis pelas ressonâncias para a molécula 2-bromopirimidina. Percebe-se que há correspondência entre esses orbitais e os resultados obtidos com os cálculos de espalhamento.

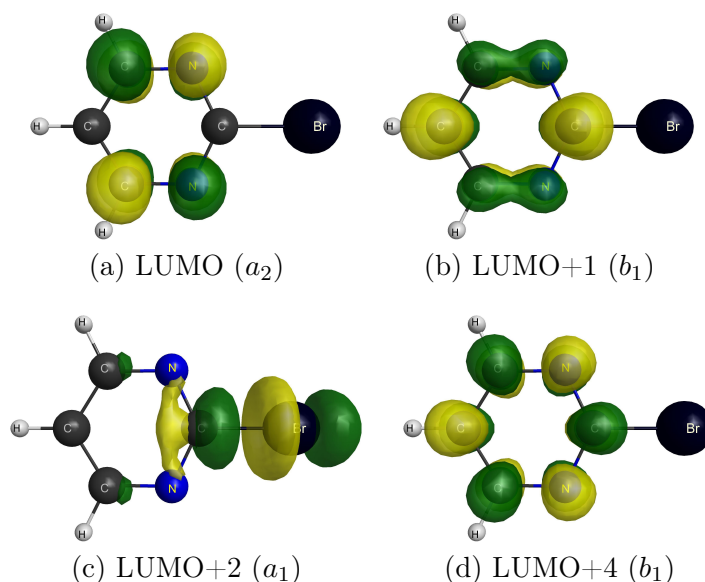


Figura 3.10: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-bromopirimidina.

Na figura 3.11 são apresentadas as SCI por simetria para a molécula 5-bromopirimidina e na figura 3.12 são apresentados os orbitais vazios para a mesma molécula. Na figura 3.11 notam-se quatro estruturas: uma ressonância σ^* na simetria A_1 , a primeira ressonância π^* na simetria A_2 e segunda e terceira ressonâncias π^* , na simetria B_1 . Para esta molécula o segundo cálculo para a simetria B_1 ainda mostra a ressonância π_2^* , porém ela foi colocada em tão baixa energia (em 0,06 eV) que tem a posição invertida com a ressonância π_1^* (em 0,09 eV), da simetria A_2 . De fato esse comportamento não é preocupante pois este segundo cálculo para a simetria B_1 tem a finalidade apenas de descrever ressonância de mais alta energia, de modo que a π^* de mais baixa energia não aparecer nesta seção de choque (como aconteceu para as cloropirimidinas e para a 2-bromopirimidina), ou aparecer em energia mais baixa que a primeira, não apresenta nenhuma inconsistência com os resultados esperados.

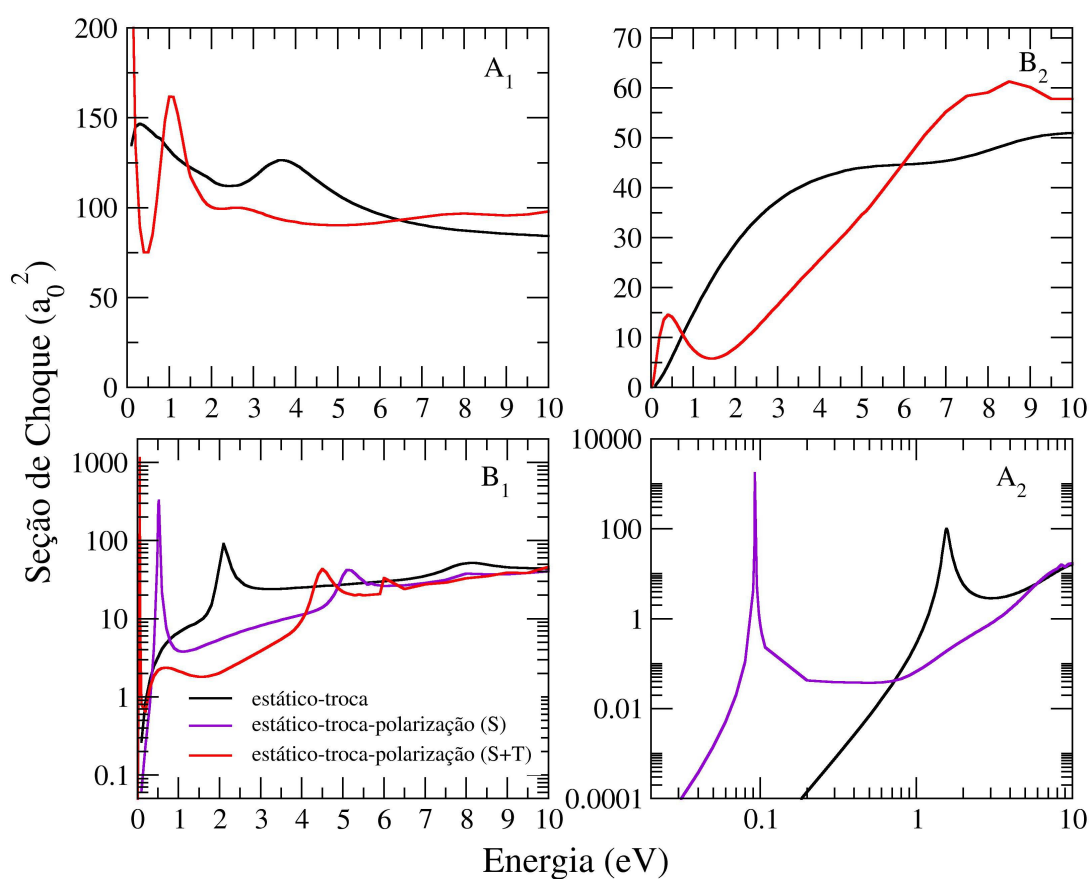


Figura 3.11: SCI por simetria para a 5-bromopirimidina. Ressonância σ^* na simetria A_1 , uma ressonância π^* na simetria A_2 e duas ressonâncias π^* na simetria B_1 .

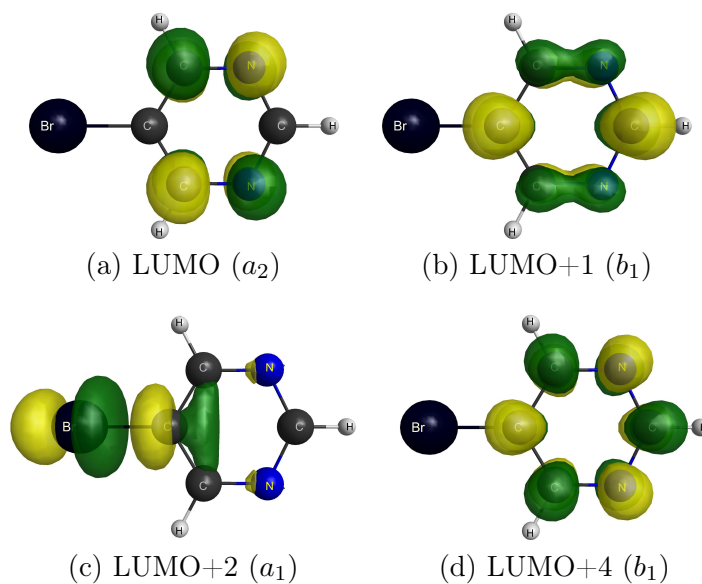


Figura 3.12: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 5-bromopirimidina.

Na figura 3.13 são apresentadas as SCI e na figura 3.14 são apresentados os orbitais vazios para a molécula 2-iodopirimidina.

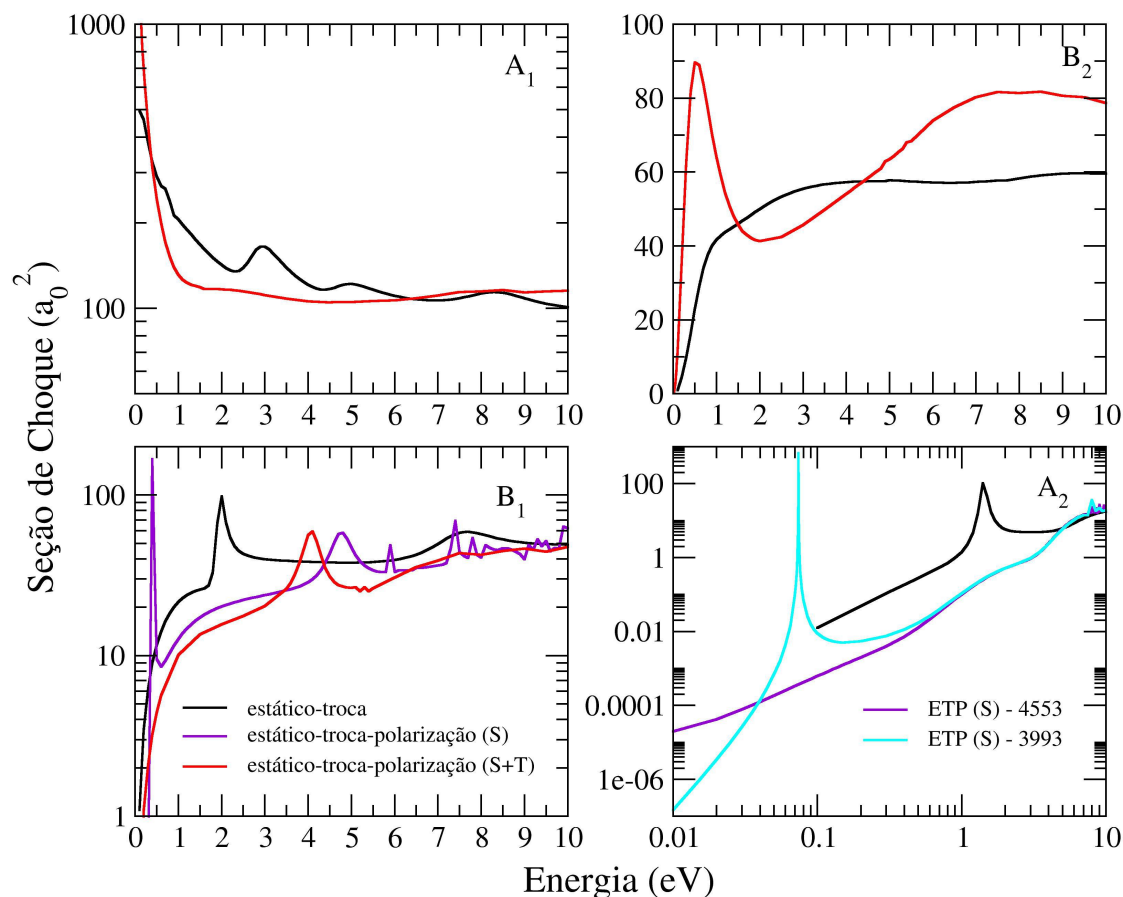


Figura 3.13: SCI por simetria para a 2-iodopirimidina. Notam-se três ressonâncias π^* , a π_1^* na simetria A_2 e π_2^* e π_3^* na simetria B_1 . A ressonância σ^* , na simetria A_1 , embora apareça na SCI na aproximação ET, não aparece na aproximação ETP. Nas simetrias B_1 e A_2 surgem algumas estruturas na seção de choque em energias acima de 5 eV, que são classificadas como pseudo ressonâncias.

Tanto para a 2-iodopirimidina quanto para a 5-iodopirimidina, cuja SCI é mostrada na figura 3.15, a primeira ressonância π^* não foi descrita com o primeiro cálculo para a simetria A_2 , como ocorreu com a 5-cloropirimidina. Devido ao fato de que essas moléculas contém iodo não foi possível usar a mesma relação de escala usada para a 5-cloropirimidina (a base N31 não está disponível para o iodo). Então, foi desenvolvida

uma relação empírica de escala usando os mesmos passos da usada anteriormente, porém com a base 3-21G(1d). Assim, a geometria de todas as halopirimidinas foi otimizada na aproximação MP2 e nessa geometria otimizada foi feito um cálculo de energia Hatree-Fock para obter as energias dos orbitais vazios apropriados. Então, pode-se relacionar as posições experimentais para as π_2^* e π_3^* das bromopirimidinas e da 2-cloropirimidina com as energias dos orbitais vazios, de forma que foi obtida a relação $VAE_{N21} = 0,58136 \times VOE - 1,0592$. Usando esta equação foram estimadas as posições para as ressonâncias π_1^* de todas as halopirimidinas, que foram colocadas em aproximadamente 0,3 eV. Embora esta lei de escala coloque todas posições das π_1^* acima dos valores estimados com a lei de escala anterior, e também acima dos resultados que foram obtidos com os cálculos de espalhamento, ela mostra que a primeira ressonância π^* de todas as halopirimidinas estão em energias próximas. Justificando, assim, o segundo cálculo realizado para a simetria A_2 das iodopirimidinas.

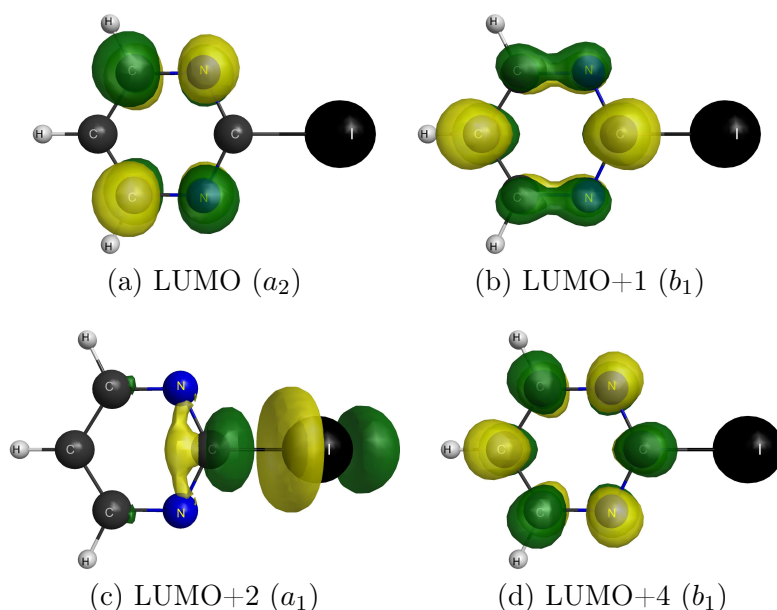


Figura 3.14: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 2-iodopirimidina.

Na figura 3.15 são apresentadas as SCI para a molécula 5-iodopirimidina, e na fi-

gura 3.16 são mostrados os orbitais vazios para a mesma molécula. Embora para esta molécula os orbitais LUMO+1 e LUMO+2 tenham trocado de posição⁴, eles estão de acordo com os resultados obtidos com os cálculos de espalhamento para a aproximação ET, que posicionou a ressonância σ^* em 1,8 eV e a π_2^* em 1,9 eV.

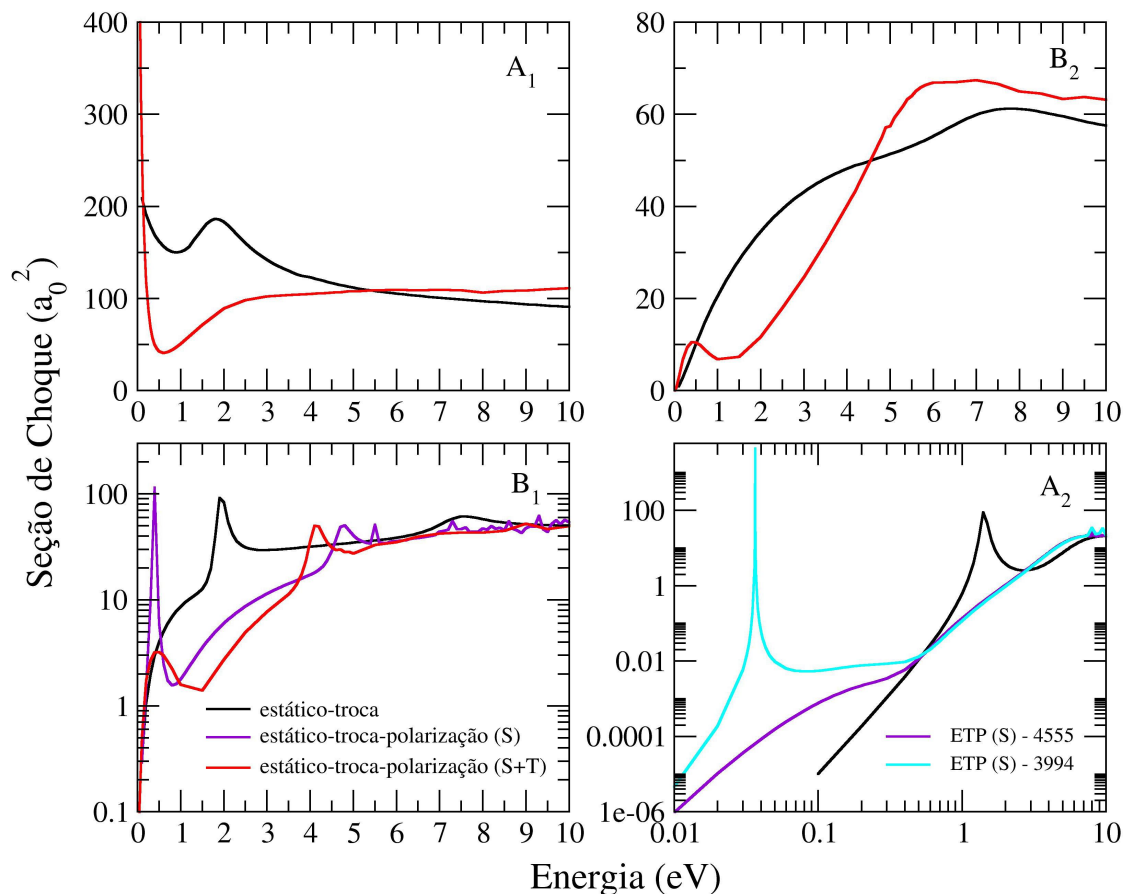


Figura 3.15: SCI por simetria para a 5-iodopirimidina. Notam-se três ressonâncias π^* , a π_1^* na simetria A_2 e π_2^* e π_3^* na simetria B_1 . A ressonância σ^* , na simetria A_1 , embora apareça na SCI na aproximação ET, não aparece na aproximação ETP. Para esta molécula também são notadas pseudo ressonâncias na SCI para a simetria B_1 em energias acima de 5 eV.

Nas iodopirimidinas, além da ressonância π_1^* se tornar um estado ligado quando são incluídos os efeitos de polarização, a ressonância σ^* também se mostrou bastante sensível.

⁴Para as outras moléculas o LUMO+1 pertence a simetria b_1 e tem formato de orbital π^* , enquanto o LUMO+2 pertence a a_1 , e tem formato de orbital σ^* .

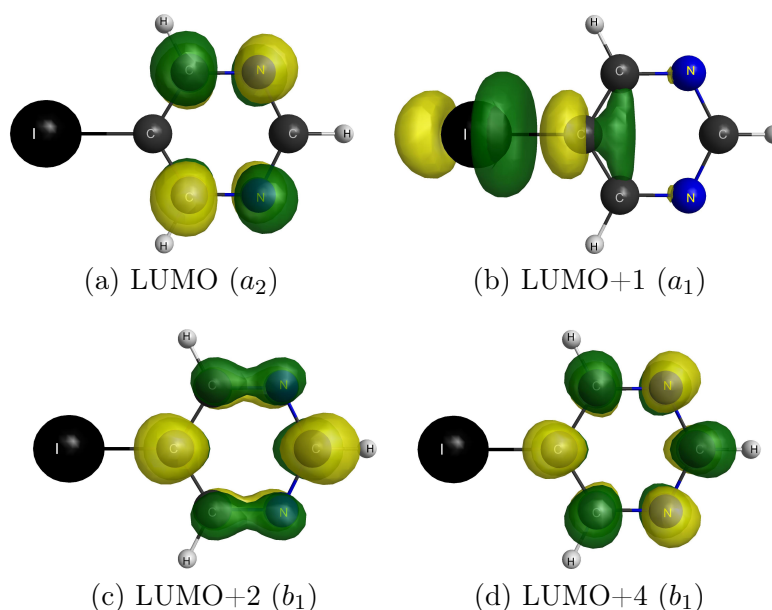


Figura 3.16: Representação gráfica dos orbitais vazios para a 5-iodopirimidina.

Ao contrário do que foi notado para as bromopirimidinas e para as cloropirimidinas (e também do esperado) não foi possível obter a ressonância σ^* para as iodopirimidinas. Embora, como já dito, fosse esperada essa ressonância, uma análise apenas da seção de choque na aproximação estático-troca já indicaria que tanto a ressonância σ^* da 2-iodo- quanto a da 5-iodopirimidina estariam em baixas energias quando incluída a polarização, ou até aconteceria de se tornar um estado ligado, o que de fato aconteceu. Quando as posições das σ^* são comparadas na aproximação ET para todos os sistemas, temos que as ressonâncias das iodopirimidinas já se apresentam em mais baixa energia. Na 5-iodopirimidina, por exemplo, na aproximação ET, essa ressonância se apresenta em 1,8 eV, bem abaixo das posições das outras moléculas.

Ainda, a fim de compreender melhor os resultados obtidos para ressonâncias σ^* das iodopirimidinas, foi obtida uma relação empírica de escala que descrevesse as ressonâncias σ^* das halopirimidinas. Relações empíricas de escala fornecem boas estimativas quando usadas para sistemas semelhantes. Assim, obter uma relação empírica de escala, que

use como conjunto de dados as posições das ressonâncias σ^* para as halopirimidinas 2- e 5-bromopirimidina e 2-cloropirimidina, pode ser útil para compreensão dos resultados obtidos para as outras moléculas que não dispõem de dados experimentais. Para obter a energia do orbital vazio, foi otimizada a geometria no estado fundamental de todas as moléculas no nível MP2 usando a base 3-21G(d) do GAMESS [66]. Com a geometria otimizada foi feito um cálculo de energia na aproximação Hartree-Fock, em que foi obtida a energia do orbital vazio da simetria a_1 para cada molécula. Assim, foi possível relacionar a energia do orbital vazio a_1 obtida no cálculo HF com o valor da ressonância σ^* medida por Modelli e co-autores [37] para a 2-bromo-, 5-bromo- e 2-cloropirimidina. Assim, foi obtida a seguinte relação empírica de escala:

$$VAE_{\sigma^*} = 1,1368 \times VOE - 3,6269 \quad (3.1)$$

em que VAE_{σ^*} é o valor estimado para a ressonância σ^* e VOE é o valor obtido para o orbital vazio no cálculo Hartree-Fock. Na tabela 3.6 são apresentados os valores experimentais para as ressonâncias σ^* , a energia do orbital a_1 vazio (VOE), a energia estimada pela relação de escala para a ressonância (VAE_{σ^*}) e os valores obtidos através dos cálculos de espalhamento, nas aproximações ET e ETP, para a ressonância (E_{SMCPP}).

Tabela 3.6: Tabela com a posição da ressonância σ^* (em unidades de eV) para as halopirimidinas. Valores experimentais medidos por Modelli e co-autores [37], VOE é a energia do orbital vazio a_1 , VAE_{σ^*} é a energia estimada usando a lei de escala e E_{SMCPP} é a energia obtida através dos cálculos de espalhamento, dadas nas aproximações ET e ETP.

		VOE	VAE_{σ^*}	E_{SMCPP}	
				ET	ETP
2-cloro-	2,74	5,6083	2,75	5,7	3,2
5-cloro-		4,9742	2,03	5,0	2,1
2-bromo-	1,80	4,7484	1,77	4,2	1,9
5-bromo-	1,12	4,1851	1,13	3,7	1,0
2-iodo-		2,9116	-0,31	2,9	-
5-iodo-		2,4545	-0,84	1,8	-

Note que com a relação de escala a ressonância da 5-cloropirimidina foi estimada em 2,03 eV, bastante próximo do resultado obtido com o SMCPP que foi 2,1 eV. Ainda, deve-se notar que, de acordo com a lei de escala, os valores estimados para a energia da ressonância σ^* das iodopirimidinas são negativos, correspondendo a um estado ligado. Além disso, esse resultado para a ressonância σ^* das iodopirimidinas também está em acordo qualitativo com os resultados experimentais para a ressonância σ^* do iodobenzeno [68]. Usando espectroscopia de transmissão eletrônica os autores mostraram que a ressonância σ^* estaria abaixo do valor medido para a ressonância π^* mais baixa, em 0,59 eV, e dos resultados de dissociação pelo elétron aprisionado (*dissociative electron attachment*), os autores associaram uma dissociação a energia próxima de 0 eV a ressonância σ^* do iodobenzeno.

Na tabela 3.7 são compendiados todos os dados obtidos para as posições π^* das halopirimidinas e comparados com os da pirimidina. Os valores calculados são apresentados nas aproximações ET e ETP, com a inclusão de excitações do alvo com acoplamento de spin singleto (S) e singleto com tripleto (S+T). Para a pirimidina os valores calculados são da referência [54]. Também são apresentados os valores estimados usando as duas relações empíricas de escala, que estão sob a legenda VAE_{N31} e VAE_{N21} . Ainda são listados os valores experimentais para essas ressonâncias, obtidos por Modelli e co-autores [37].

Após rápida análise da tabela 3.7 percebe-se que em geral os valores apresentados aqui para as ressonâncias π^* estão em bom acordo com os valores experimentais medidos por Modelli e co-autores. A primeira ressonância está posicionada em energia bastante baixa, o que corrobora a ausência de dados experimentais para a mesma. Para a segunda ressonância, tem-se para a 2-bromopirimidina, por exemplo, uma diferença de apenas 4% entre os valores experimental e calculado. Ainda, nota-se que as ressonâncias π^* para as halopirimidinas estão em mais baixas energias que as da pirimidina. Isso é devido a substituição do H na pirimidina por uma halogênio para obter a halopirimidina, que por ser mais eletronegativo faz com que as ressonâncias π^* apareçam em mais baixa energia.

Tabela 3.7: Tabela com as posições em energia (em unidades de eV) das ressonâncias π^* para a pirimidina (os valores calculados são da referência [54]) e para as halopirimidinas. Valores calculados são apresentados nas aproximações ET e ETP. A posição da ressonância π_3^* para as halopirimidinas é listada na aproximação ETP em dois níveis de cálculo: incluindo apenas excitações do alvo do tipo singlete (S) e incluindo excitação do tipo singlete e tripleto (S+T). VAE_{N31} e VAE_{N21} são valores estimados para as energias usando duas leis de escala diferentes.

	pirimidina									
		2-cloro-	5-cloro-	2-bromo-	5-bromo-	2-iodo-	5-iodo-			
ET	$\pi_1^*(A_2)$	2,1 [54]	1,5	1,7	1,55	1,56	1,4	1,4		
	$\pi_2^*(B_1)$	2,6 [54]	2,1	2,3	2,1	2,1	2,0	1,9		
	$\pi_3^*(B_1)$	8,7 [54]	8,1	8,4	8,0	8,1	7,7	7,6		
ETP (S)	$\pi_1^*(A_2)$	0,23 [54]	0,01	0,01	0,05	0,09	0,07	0,04		
	$\pi_2^*(B_1)$	-	0,55	0,50	0,52	0,52	0,4	0,4		
	$\pi_3^*(B_1)$	-	5,0	5,2	5,0	5,1	4,8	4,8		
ETP (S+T)	$\pi_2^*(B_1)$	0,68 [54]								
	$\pi_3^*(B_1)$	4,65 [54]	4,3	4,5	4,3	4,5	4,1	4,1		
Modelli [37]	$\pi_1^*(A_2)$	0,39	-	-	-					
	$\pi_2^*(B_1)$	0,82	0,48		0,50	0,48				
	$\pi_3^*(B_1)$	4,26	3,85		3,72	3,84				
VAE_{N31}	$\pi_1^*(A_2)$	0,44	0,11	0,11	0,10	0,11				
	$\pi_2^*(B_1)$	0,65	0,44	0,41	0,40	0,38				
	$\pi_3^*(B_1)$	4,49	4,16	4,13	4,12	4,09				
VAE_{N21}	$\pi_1^*(A_2)$		0,25	0,26	0,29	0,30	0,29	0,31		
	$\pi_2^*(B_1)$		0,48	0,45	0,50	0,47	0,46	0,44		
	$\pi_3^*(B_1)$		3,80	3,79	3,81	3,79	3,75	3,71		

Na simetria B_2 das 2-halopirimidinas aparece uma estrutura pronunciada. A fim de caracterizar essa estrutura, foi analisado o comportamento da autofase na região da estrutura. Na figura 3.17 são apresentadas a seção de choque para a simetria B_2 da 2-bromopirimidina e a soma das autofases, que não indica que a estrutura seja uma ressonância, pois, como dito no Capítulo 2, a autofase varia de π radianos na região de uma ressonância. Para a 2-cloro e 2-iodopirimidina foram obtidos resultados semelhantes. Assim, deve-se notar que essa estrutura é uma característica das 2-halopirimidinas. Foi observado um comportamento similar para o espalhamento de elétrons por nitrometano [69] e de pósitrons por CO_2 [70].

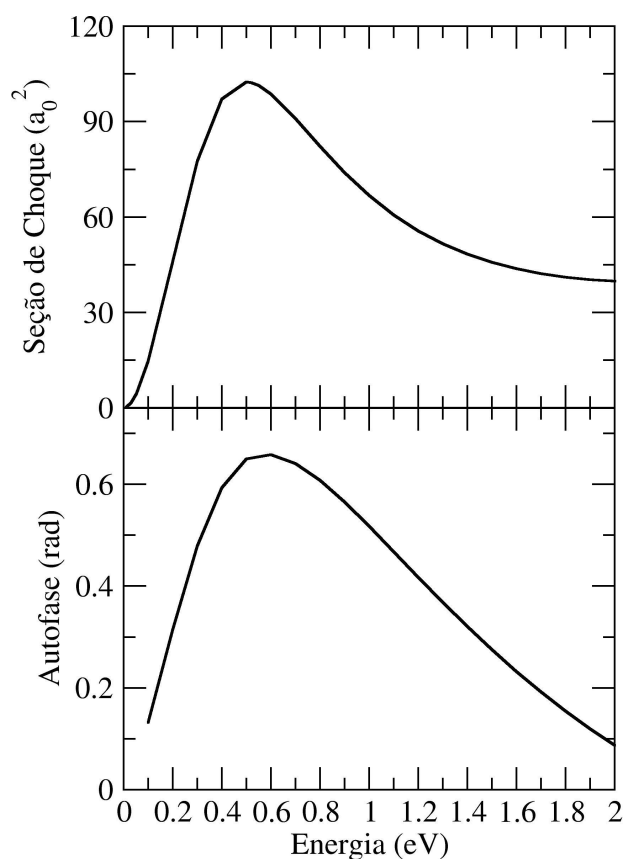


Figura 3.17: Seção de choque integral (acima) e soma das autofases (abaixo) para a simetria B_2 da 2-bromopirimidina.

Sistemas que tem a mesma forma molecular mas estruturas diferentes são chamados

de isômeros. Por exemplo, 2-bromo- e 5-bromopirimidina são isômeros. Embora possuam o mesmo número de núcleos e elétrons, devido à diferença na geometria da molécula é esperado que a interação de elétrons com esses sistemas apresentem algumas diferenças. Assim, especialmente a baixas energias de incidência, é esperado que haja diferenças entre as seções de choque de sistemas isômeros. Esse é o chamado efeito isômero. A fim de verificar esse efeito nos sistemas estudados vamos comparar as seções de choque integral e diferencial para 2-bromo- e 5-bromopirimidina, 2-cloro- e 5-cloropirimidina e 2-iodo- e 5-iodopirimidina. Na figura 3.18 é apresentada uma comparação entre as seções de choque integral, na aproximação ETP, para cada par de isômeros das halopirimidinas. Essas SCIs mostradas na figura 3.18 são obtidas somando as SCIs por simetria mostradas anteriormente. Para obtê-las foram usados os cálculos incluindo excitações do alvo com acoplamento de spin singleto para as simetrias A_2 e B_1 e singleto e tripleto nas simetrias B_2 e A_1 . Nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21 são apresentadas comparações entre as seções de choque diferenciais (SCDs) para os isômeros 2-bromo- e 5-bromopirimidina, 2-cloro- e 5-cloropirimidina e 2-iodo- e 5-iodopirimidina, respectivamente. As SCDs para energias até 10 eV estão na aproximação ETP, para energias maiores estão na aproximação ET. Para todas elas foi utilizado o procedimento de Born *closure* para levar em conta o efeito de longo alcance devido ao momento de dipolo permanente das moléculas. Os l_{SMC} usados foram 4, 5, 6 e 7 para as energias 3,0, 5,0, 7,0 e 10 eV, respectivamente. Para as energias de 15 a 30 eV foram usados l_{SMC} 8 e 9.

Na figura 3.18 percebe-se que a diferença entre as SCIs dos isômeros acontece mais fortemente para baixas energias. Essa diferença advém das diferentes posições das ressonâncias (principalmente da ressonância σ^*) e do momento de dipolo maior nas 2-halopirimidinas, fazendo com que suas SCIs tenham maior magnitude que as das 5-halopirimidinas. Para energias maiores que 7 eV as SCIs para cada par de isômeros já são praticamente coincidentes. Da comparação das SCDs entre os isômeros, nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21, percebe-se que em geral há maior diferença para energias abaixo de

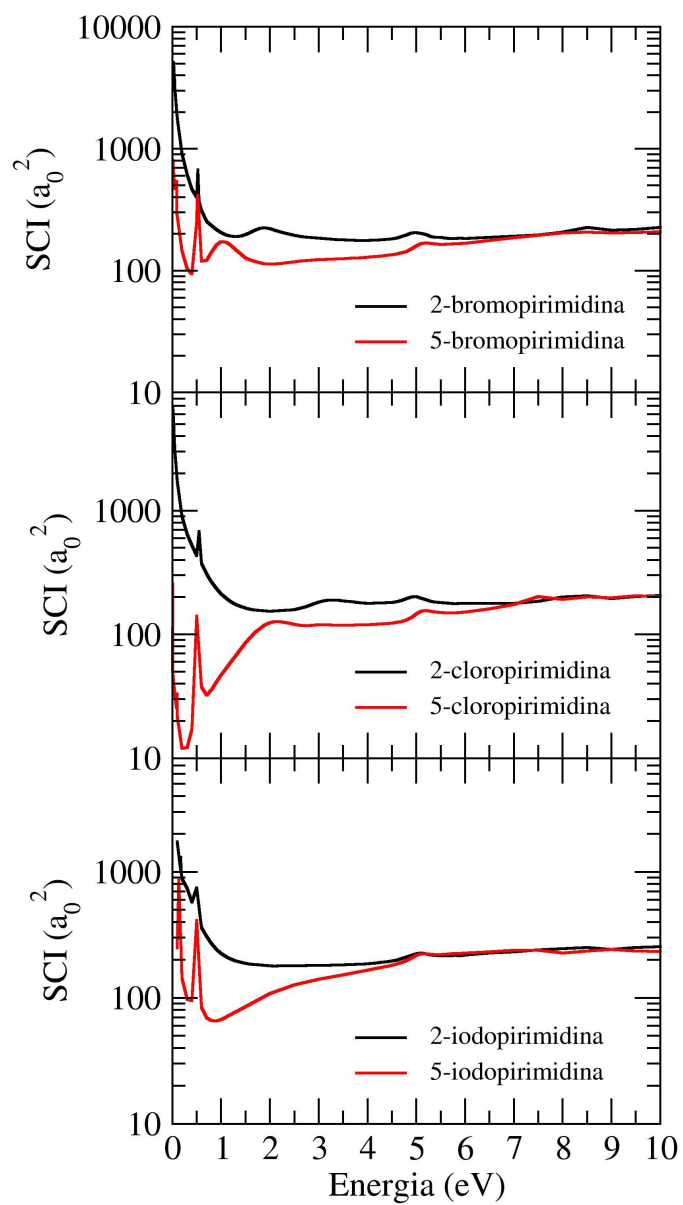


Figura 3.18: Comparação entre as SCI para cada par de isômeros das moléculas halopirimidinas.

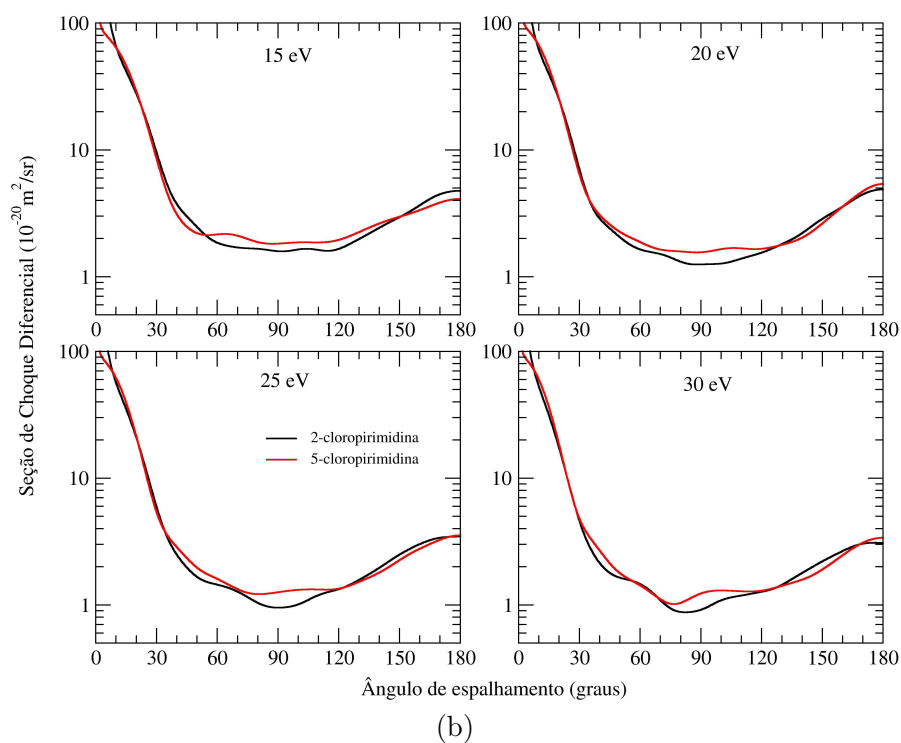
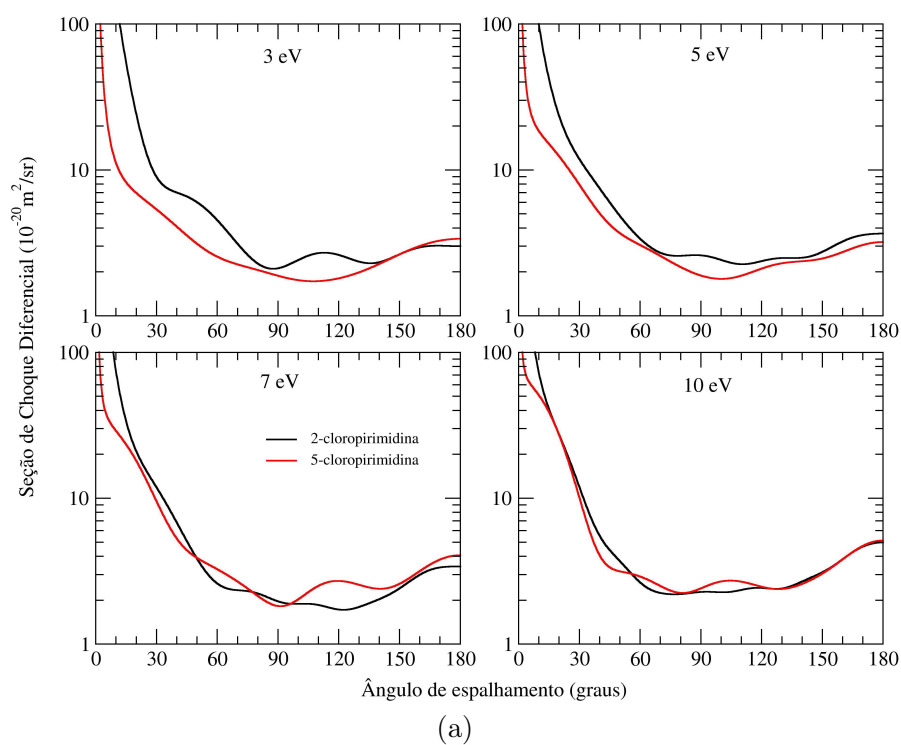


Figura 3.19: Comparação da SCD para as moléculas 2-cloro- e 5-cloropirimidina. Para energias até 10 eV (a) na aproximação ETP e para energias maiores (b) na aproximação ET.

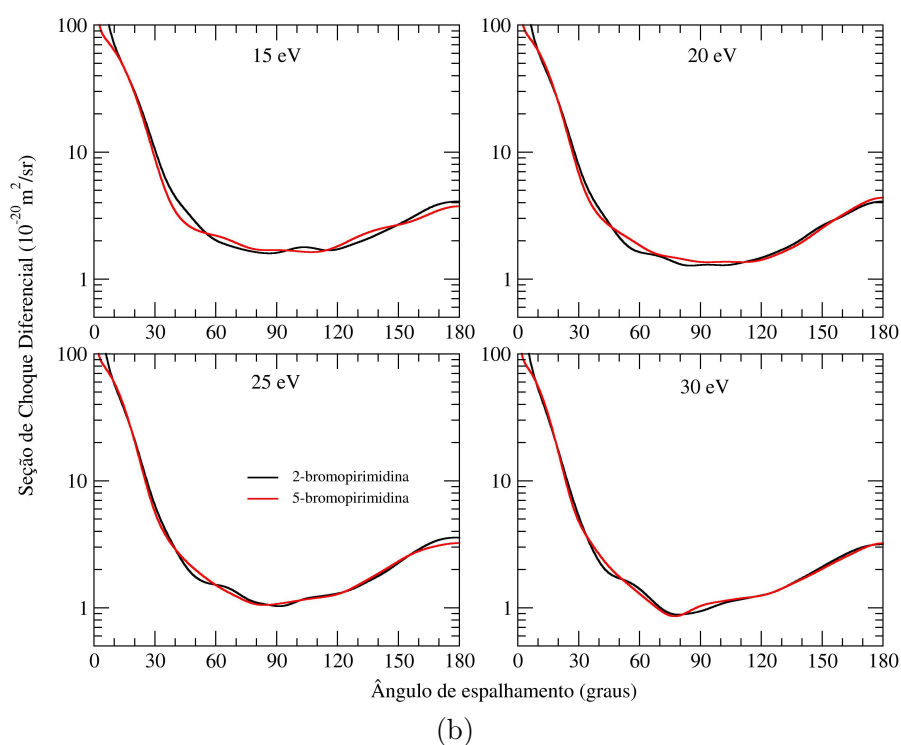
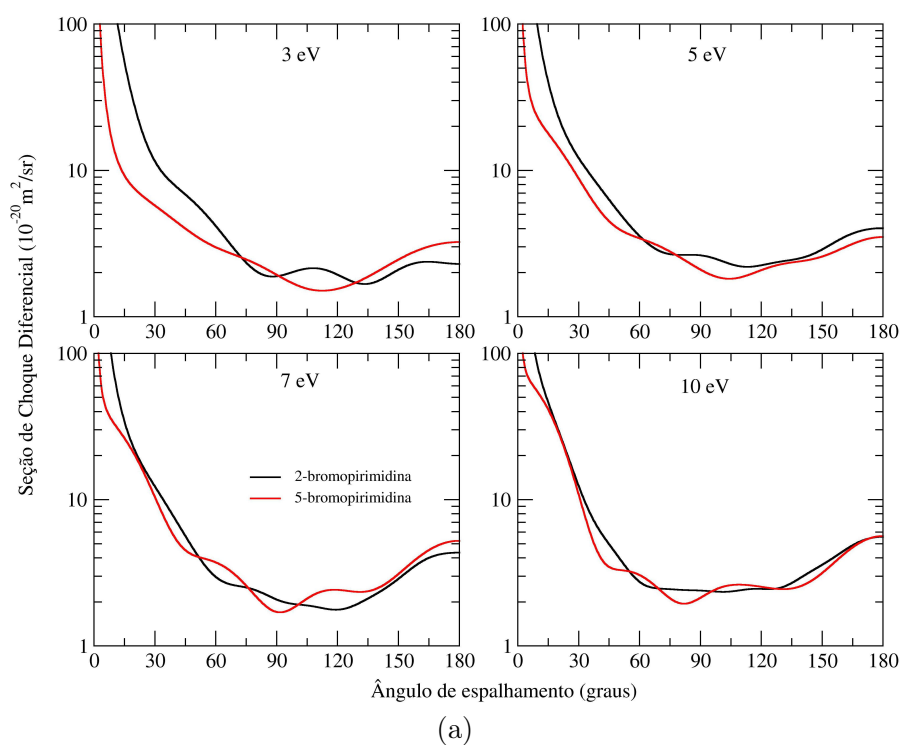


Figura 3.20: Comparação da SCD para as moléculas 2-bromo- e 5-bromopirimidina. Para energias até 10 eV (a) na aproximação ETP e para energias maiores (b) na aproximação ET.

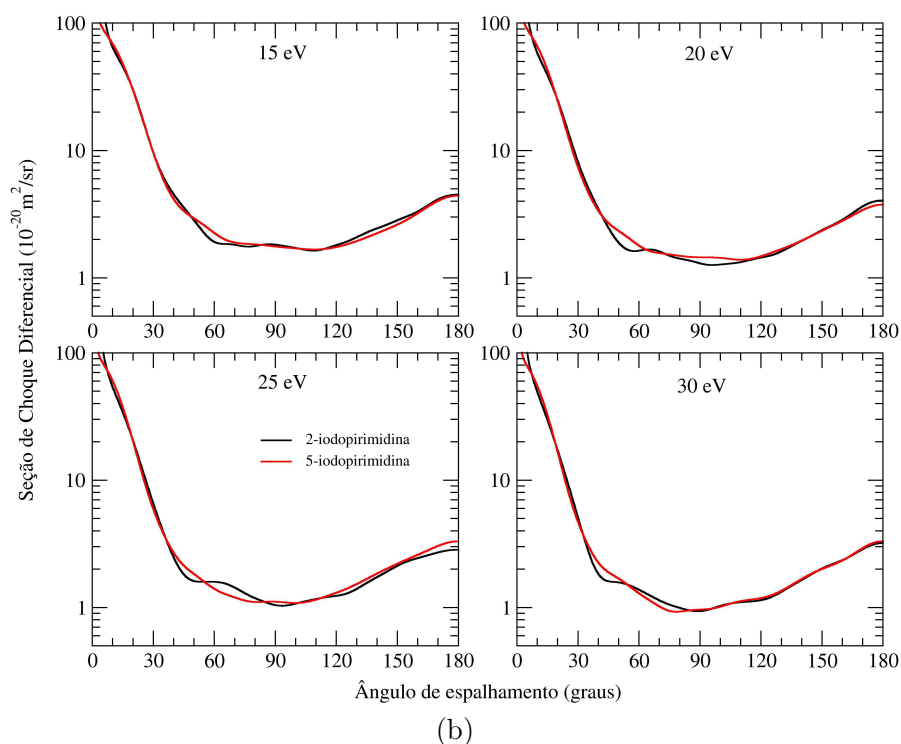
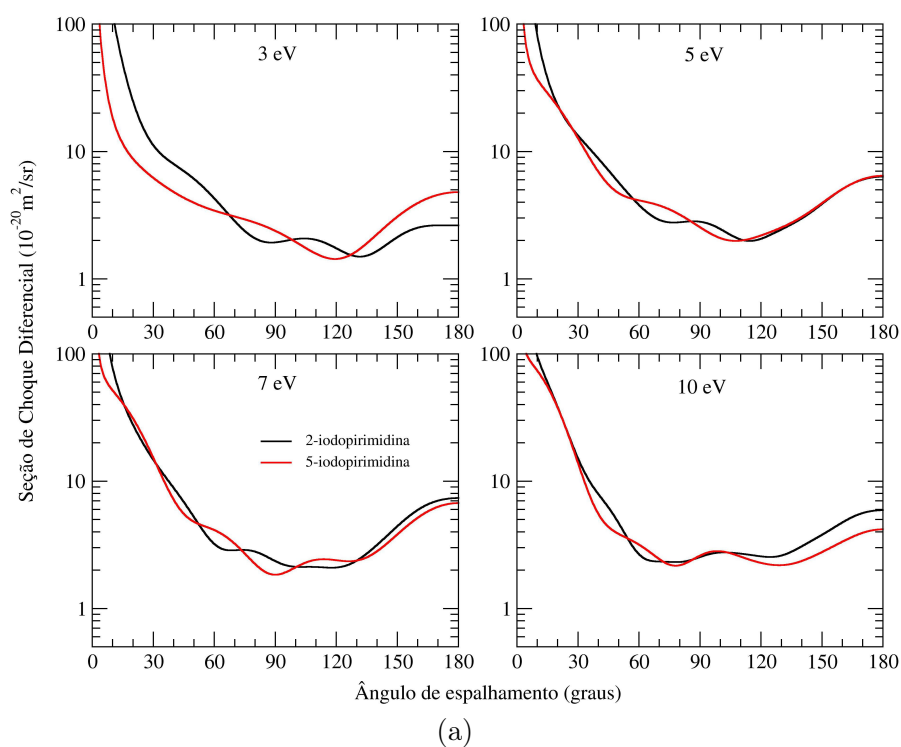


Figura 3.21: Comparação da SCD para as moléculas 2-iodo- e 5-iodopirimidina. Para energias até 10 eV (a) na aproximação ETP e para energias maiores (b) na aproximação ET.

10 eV. Para energias maiores as SCDs apresentam mais semelhanças, exceto para baixos ângulos em que a contribuição do momento de dipolo é mais pronunciada, fazendo com que as SCDs das 2-halopirimidinas sejam maiores que as das 5-halopirimidinas.

Ainda, é interessante avaliar as diferenças que podem surgir nas seções de choque devido à troca de um halogênio por outro. Com essa finalidade, é apresentada na figura 3.22 uma comparação entre as seções de choque integral, na aproximação ETP para as 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas.

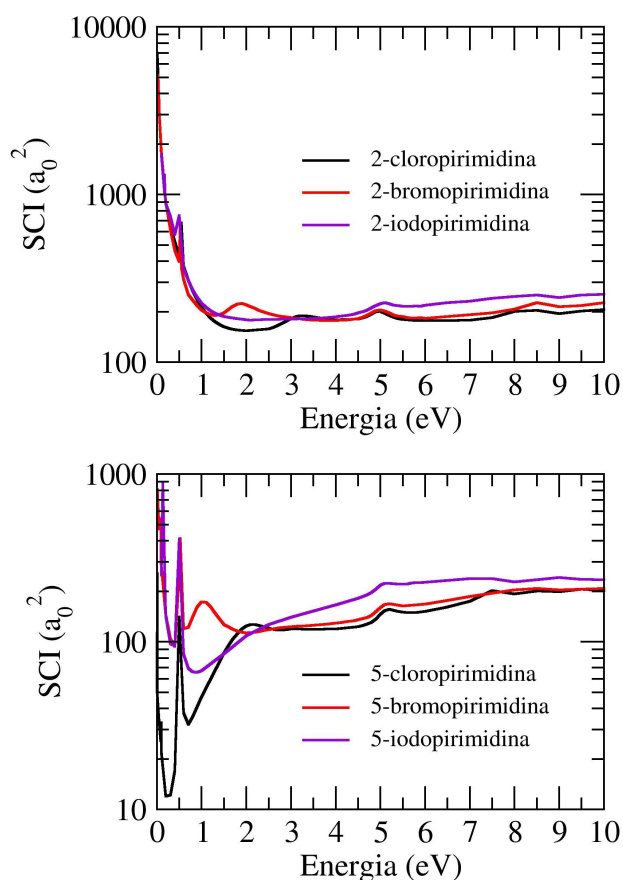
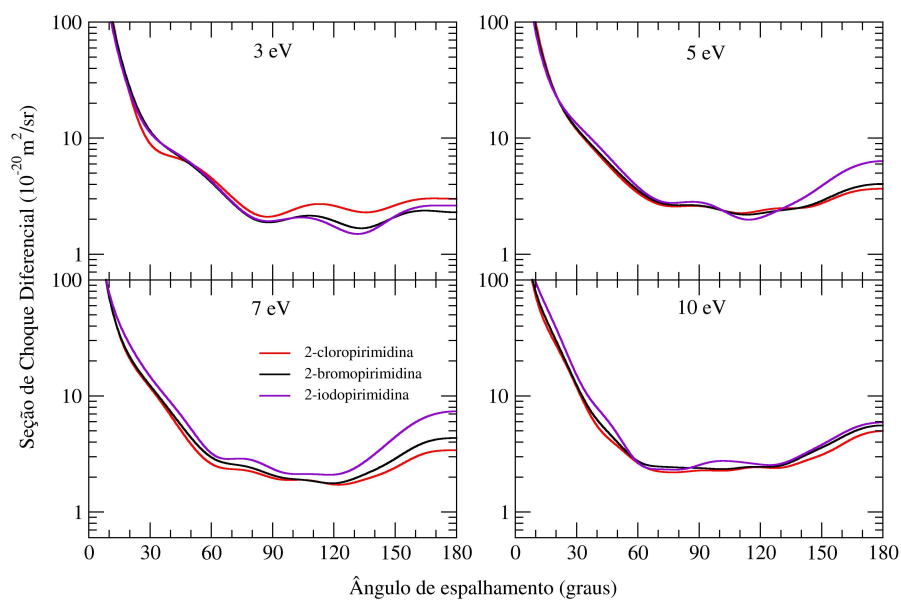


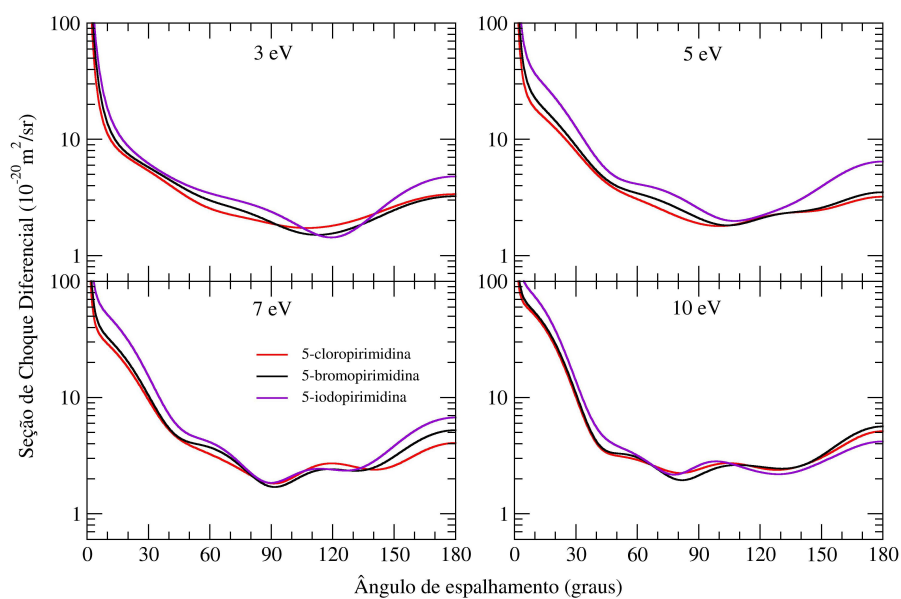
Figura 3.22: Comparação entre as SCI das 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas.

Na figura 3.22 percebe-se que a troca do halogênio gera algumas diferenças nas SCIs, especialmente a baixas energias, decorrentes, principalmente, das diferentes posições das ressonâncias σ^* nesses sistemas. Na figura 3.23 são apresentadas seções de choque di-

ferenciais para as 2-halopirimidinas e 5-halopirimidinas, também na aproximação ETP. De maneira geral, percebe-se que a troca de halogênio não gera grandes diferenças nas SCDs.



(a)



(b)

Figura 3.23: Comparação da SCD para as (a) 2-halopirimidinas e (b) 5-halopirimidinas.

Capítulo 4

Resultados - Piridina

Neste capítulo serão apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por piridina. Foi usado o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para energias até 12 eV.

A piridina é um azabenzeno, pertencente ao grupo de simetria C_{2v} . Trata-se de um anel de benzeno com um nitrogênio substituindo um grupo C-H. As estruturas geométricas do benzeno e da piridina são mostradas na figura 4.1. A substituição do nitrogênio no anel benzênico quebra a simetria da molécula e remove a degenerescência do orbital desocupado de mais baixa energia¹. Enquanto que no benzeno são observadas apenas duas ressonâncias do tipo π^* (pois a primeira é associada ao orbital degenerado), na piridina é observada a formação de três ressonâncias, sendo as duas primeiras derivadas da primeira ressonância do benzeno [39, 71].

Nenner e Schulz [39] apresentaram valores medidos para as posições das ressonâncias do benzeno e de uma série de azaderivados, entre eles, a piridina. Eles apontaram a primeira ressonância em 0,62 eV, a segunda em 1,20 eV e a terceira em 4,58 eV, e

¹O benzeno pertence ao grupo pontual de simetria D_{6h} e seu orbital de mais baixa energia, pertencente a simetria E_{2u} , é degenerado.

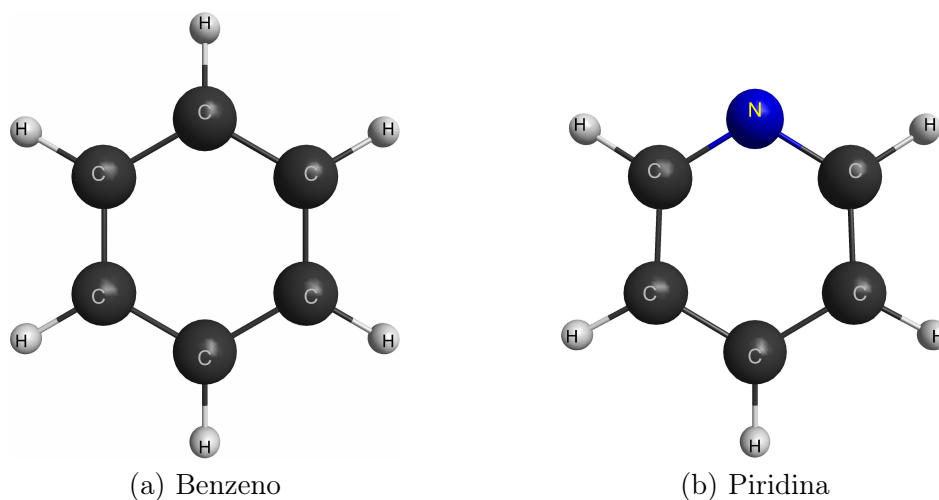


Figura 4.1: Estrutura geométrica das moléculas benzeno e piridina. Geradas usando o programa MacMolPlt [67]

associaram cada ressonância às simetrias B_1 , A_2 e B_1 do grupo C_{2v} , respectivamente. Modelli e Burrow [40], usando espectroscopia de transmissão eletrônica, estudaram a piridina e uma série de derivados. Os autores apontaram que a primeira ressonância estaria em 0,72 eV, na simetria B_1 , a segunda estaria em 1,18 eV, na simetria A_2 , e a terceira ressonância em 4,48 eV na simetria B_1 .

Como já foi apontado por Nenner e Schulz [39], a terceira ressonância da piridina² apresenta uma mistura de ressonância de caroço excitado devido à existência de estados excitados tripletos em energias próximas a energia da terceira ressonância. Já para as duas primeiras ressonâncias não é esperado mistura devido à grande distância em energia entre esses estados excitados e as duas ressonâncias de energias mais baixas.

Os cálculos de espalhamento foram efetuados na geometria otimizada para o estado fundamental da molécula piridina. A fim de otimizar a geometria foi empregada a base TZV++(2d,1p) na aproximação de Møller-Plesset de segunda ordem usando o programa GAMESS [66]. Então, na geometria otimizada é feita a descrição do alvo na aproximação Hartree-Fock. Nesta etapa foram empregados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann

² Assim como a do benzeno e dos outros azaderivados.

e Schlüter [36] para descrever os elétrons de caroço e para os elétrons de valência foram usadas funções gaussianas cartesianas geradas de acordo com a referência [60]. Foram empregadas seis funções do tipo s , cinco do tipo p e uma do tipo d ($6s5p1d$). Os expoentes dessas funções para os átomos carbono e nitrogênio já foram apresentados no capítulo anterior na tabela 3.3. Para os hidrogênios foi usada a mesma base usada nos cálculos das halopirimidinas, também já exposta no capítulo anterior, na tabela 3.4.

Na figura 4.2 estão apresentadas as seções de choque integral nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para energias até 12 eV.

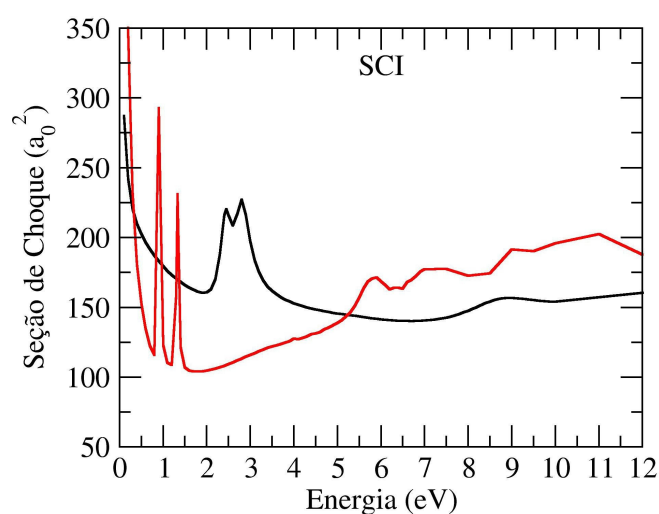


Figura 4.2: Seção de choque integral (SCI) para a colisão de elétrons por piridina. Linha preta, aproximação estático-troca, linha vermelha, aproximação estático-troca-polarização. Acima de 6 eV surgem algumas estruturas na SCI que são classificadas como pseudo ressonâncias que surgem nas seções de choque devido a canais inelásticos, que a princípio já estariam abertos, serem tratados como fechados.

A fim de associar as estruturas que aparecem na SCI com as simetrias do grupo C_{2v} , é apresentada na figura 4.3 uma decomposição por simetrias para a SCI da piridina.

Observa-se que a estrutura que aparece na SCI abaixo de 1 eV é oriunda da simetria B_1 e é classificada como ressonância de forma de natureza π^* . A segunda estrutura que aparece na SCI é a ressonância π_2^* e é oriunda da simetria A_2 . Uma estrutura que aparece entre 5 e 6 eV é a terceira ressonância π^* e é oriunda da simetria B_1 . Acima

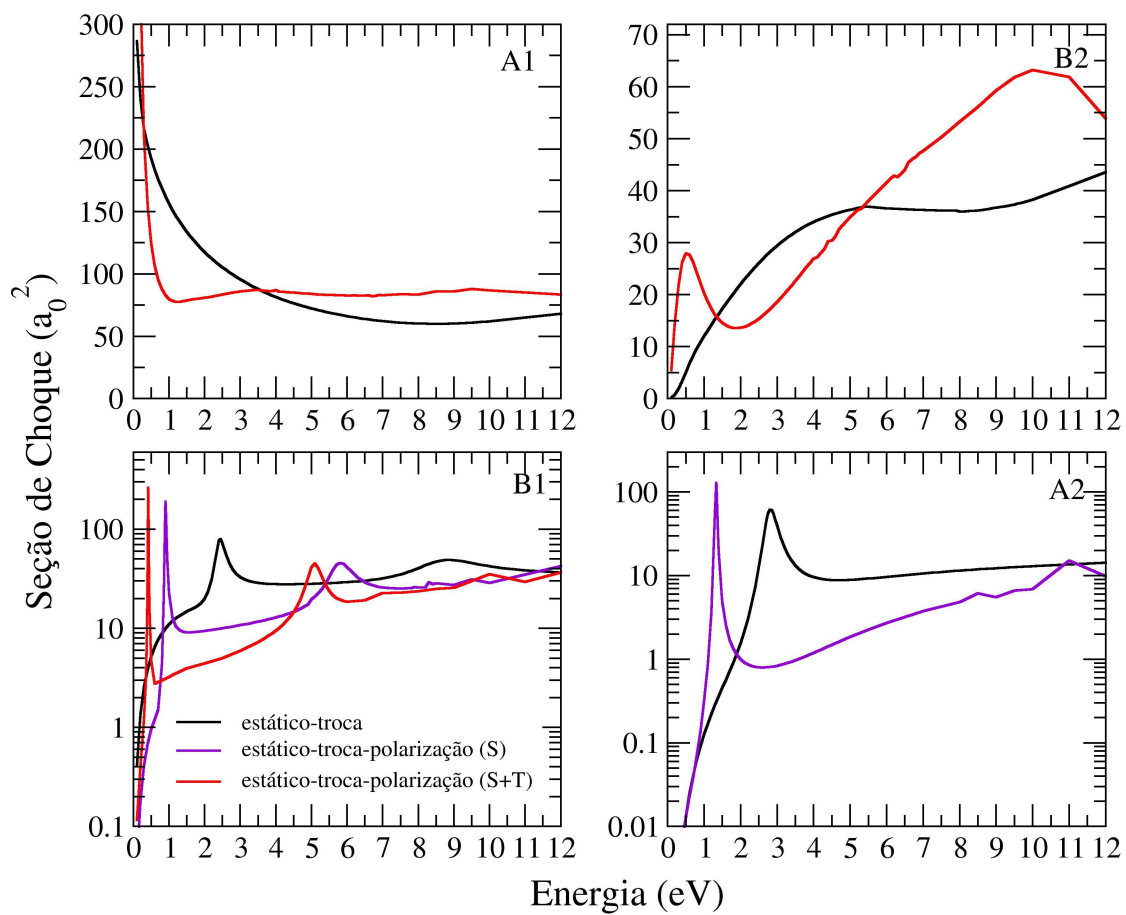


Figura 4.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral para a colisão de elétrons por piridina. As ressonâncias π^* estão nas simetrias B_1 (π_1^*), A_2 (π_2^*) e B_1 (π_3^*).

de 6 eV aparecem algumas estruturas classificadas como pseudo ressonâncias. Pseudo ressonâncias aparecem na seção de choque calculada devido ao fato de que canais que a princípio estariam abertos são tratados como fechados.

No método multicanal de Schwinger a polarização é levada em conta incluindo excitações virtuais do alvo na construção do espaço de configurações. Nos cálculos na aproximação ETP, em geral, o tratamento da polarização é feito de maneira diferente para simetrias puramente ressonantes e simetrias não ressonantes ou que também apresentem espalhamento de fundo (*background*). Para simetrias não ressonantes o padrão é incluir excitações singletos e tripletos do alvo. Isso foi feito para as simetrias A_1 e B_2 , em que foram obtidas 10596 configurações para a simetria A_1 e 10470 para a simetria B_2 . Já para as simetrias ressonantes, são incluídas apenas excitações do tipo singlete para evitar que as posições das ressonâncias fiquem muito abaixo dos valores medidos experimentalmente. Isso foi feito para as simetrias A_2 e B_1 , de forma que foram obtidas 4697 configurações para a simetria B_1 e 4604 para a A_2 . Deve-se notar que duas ressonâncias da piridina são oriundas da simetria B_1 , sendo elas a primeira π_1^* e a terceira π_3^* ressonâncias, em 0,9 e 5,8 eV, respectivamente. Embora a primeira ressonância esteja em acordo razoável com os dados experimentais, a de mais alta energia fica muito mais alta que o valor medido experimentalmente. Isso se dá devido a descrição da aproximação ETP. Devido ao caráter misto da terceira ressonância, é preciso um segundo cálculo para a simetria B_1 incluindo, também, excitações virtuais do alvo com acoplamento de spin tripleto, para que a π_3^* fique melhor descrita. Isso foi feito, e também é mostrado na figura 4.3. Neste segundo cálculo foram usadas 9272 configurações. Para gerar a SCI apresentada na figura 4.2 foi usado o cálculo para a simetria B_1 incluindo apenas excitações singletos do alvo. Na tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos para as posições da ressonância nos cálculos de espalhamento, os valores experimentais de Nenner e Schulz [39] e de Modelli e Burrow [40].

No primeiro cálculo para a simetria B_1 a primeira ressonância fica posicionada em

Tabela 4.1: Comparação da posição do pico das ressonâncias π^* da piridina. Posições calculadas nas aproximações estático-troca (ET) e estático-troca mais polarização (ETP), considerando excitações singleto (S) e singleto mais tripleto (S+T).

	Energia (eV)		
	$\pi_1^*(b_1)$	$\pi_2^*(a_2)$	$\pi_3^*(b_1)$
Calculada - ET	2,45	2,8	8,9
Calculada - ETP (S)	0,9	1,33	5,8
Calculada - ETP (S+T)	0,41	-	5,1
VAE _{MP2} [38]	0,70	1,01	4,76
VAE _{B3LYP} [72]	0,79	1,08	4,50
Nenner and Schulz [39]	0,62	1,2	4,58
Modelli and Burrow [40]	0,72	1,18	4,48

0,9 eV enquanto que a terceira (segunda na simetria) fica posicionada em 5,8 eV. Com a inclusão de excitações tripleto as duas ressonâncias são colocadas em posições mais baixas. A primeira vai para 0,41 eV e a terceira fica em 5,1 eV. Embora possa-se pensar que o segundo cálculo é suficiente para descrever ambas ressonâncias, deve-se ter um pouco de cautela. No caso da piridina, embora errado, seria possível fazer esse tipo de afirmação devido ao fato de que a primeira e terceira ressonâncias aparecem na mesma simetria. Ainda que a primeira fique um pouco abaixo do valor experimental, fica mantida a ordem em que as ressonâncias devem aparecer. Mas em um caso em que segunda e terceira ressonância aparecem na mesma simetria (como acontece com a pirimidina e seus derivados halogenados), ao fazer esse tipo de afirmação podem surgir alguns problemas. Por exemplo, em um trabalho em que foi estudada a pirimidina [12], visando descrever corretamente a terceira ressonância os autores incluíram excitações singleto e tripleto na descrição da polarização para a simetria B_1 onde estão localizadas a segunda e a terceira ressonâncias π^* . Já para a simetria A_2 , onde está localizada a primeira ressonância, os autores descreveram a polarização incluindo apenas excitações singleto. O resultado foi que eles inverteram a ordem da primeira e segunda ressonâncias. Eles apontaram

a ressonância π_2^* , pertencente à simetria B_1 , com um valor abaixo da π_1^* , pertencente à simetria A_2 . Estes resultados estão em desacordo com os dados experimentais [39, 37], que apontam a primeira ressonância como pertencente a simetria A_2 e a segunda pertencente a simetria B_1 . De forma análoga, o leitor pode voltar ao capítulo anterior para uma nova apreciação dos resultados obtidos para as halopirimidinas. Na conta para a simetria B_1 em que foram incluídas excitações singleto e tripleto, a segunda ressonância ficou supercorrelacionada, ora aparecendo mais baixa do que a primeira, ora nem aparecendo na seção de choque.

A fim de compreender melhor as ressonâncias obtidas nos cálculos de espalhamento, foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica. Assim, pode-se relacionar a energia dos orbitais vazios apropriados com as energias ressonantes através de uma relação empírica de escala. Seguindo o procedimento adotado por Modelli e Burrow [73], a geometria da molécula foi otimizada em dois níveis de aproximação diferentes e, então, com as energias obtidas para os orbitais vazios apropriados, foram utilizadas duas relações empíricas de escala [38, 72]:

- Com a finalidade de aplicar a relação empírica de escala obtida por Staley e Strnad [38], a geometria do estado fundamental da molécula foi otimizada no nível MP2, usando a base 6-31G(1d). Com a geometria otimizada foi realizado um cálculo Hartree-Fock, e então foram obtidas as energias (VOE) dos orbitais vazios responsáveis pelas ressonâncias, LUMO, LUMO+1 e LUMO+7. Assim, pode-se aplicar na escala $VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298$ e obter uma estimativa para a posição da ressonância (VAE).
- Para a segunda relação empírica de escala, obtida por Modelli [72], foram realizados cálculos para a otimização de geometria e para obtenção da energia empregando a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density functional theory*). Foi usado o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(1d). Neste cálculo os orbitais responsáveis pelas ressonâncias são LUMO, LUMO+1 e LUMO+4. Para este segundo cálculo foi aplicada a relação empírica de escala $VAE = 0,80543 \times VOE + 1,21099$.

Os valores obtidos com as duas relações empíricas de escala também estão na tabela 4.1, em que VAE_{MP2} é referente a primeira relação empírica de escala e VAE_{B3LYP} é referente a segunda. Na figura 4.4 são apresentados os orbitais LUMO 4.4a, LUMO+1 4.4b e LUMO+7 4.4c (obtidos com o cálculo Hartree-Fock, usado na primeira relação empírica de escala) da piridina. Os orbitais tem natureza π^* e pertencem às simetrias b_1 , a_2 e b_1 respectivamente, em acordo com os resultados obtidos para as posições das ressonâncias. Os orbitais obtidos com o cálculo DFT, empregado na segunda relação empírica de escala, têm as mesmas formas e pertencem às mesmas simetrias.

Dada a molécula piridina ser obtida a partir de uma substituição no anel do benzeno, também é interessante analisar a forma dos primeiros orbitais vazios do benzeno. Assim, na figura 4.5 também são apresentados os orbitais vazios do benzeno responsáveis pelas ressonâncias π^* . Esses orbitais foram obtidos em um cálculo Hartree-Fock, na geometria otimizada, usando a base 6-31G(1d). Após comparar as figuras 4.4 e 4.5, fica mais evidente que os orbitais LUMO e LUMO+1 da piridina são derivados a partir do LUMO degenerado do benzeno. Esses orbitais moleculares são escritos em termos dos orbitais atômicos. Um dos orbitais degenerados do benzeno (LUMO) tem uma contribuição vinda do orbital atômico do carbono na posição 1 (que é substituído por um nitrogênio na piridina). Este orbital dá origem ao LUMO na piridina que, por ter uma contribuição vinda do nitrogênio (mais eletronegativo que o grupo C-H substituído), faz com que a energia do orbital seja menor que a do LUMO do benzeno³. Já o LUMO+1 da piridina não tem nenhuma contribuição vinda do nitrogênio. Assim, é esperado que a energia da ressonância associada a ele (π_2^*) seja aproximadamente a mesma da primeira ressonância do benzeno.

Também é interessante comparar as seções de choque do benzeno, da piridina e de outros derivados nitrogenados do benzeno. Na figura 4.7 são apresentadas SCDs calculadas para a piridina, na aproximação ETP para energias entre 2,0 e 10 eV. Devido

³Por isso a energia da primeira ressonância da piridina está em mais baixa energia que a da primeira ressonância no benzeno.

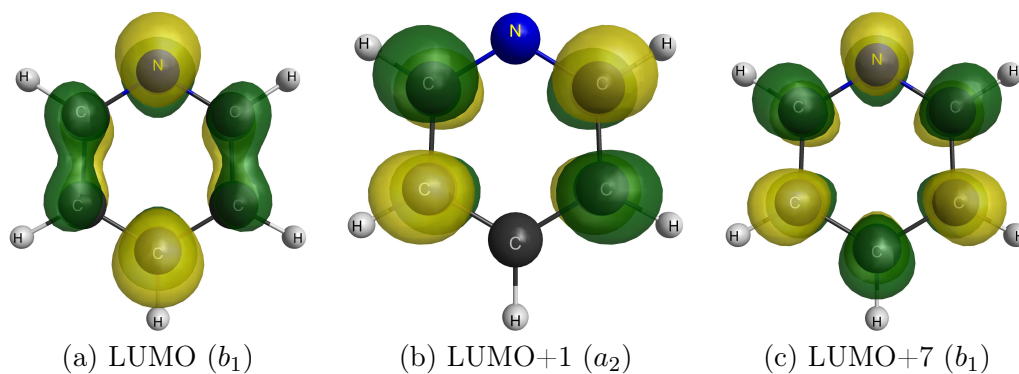


Figura 4.4: Representação gráfica do (a) LUMO (simetria b_1), (b) LUMO+1 (a_2) e (c) LUMO+7 (b_1), obtidos no cálculo Hartree-Fock, para a Piridina. As figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [?]

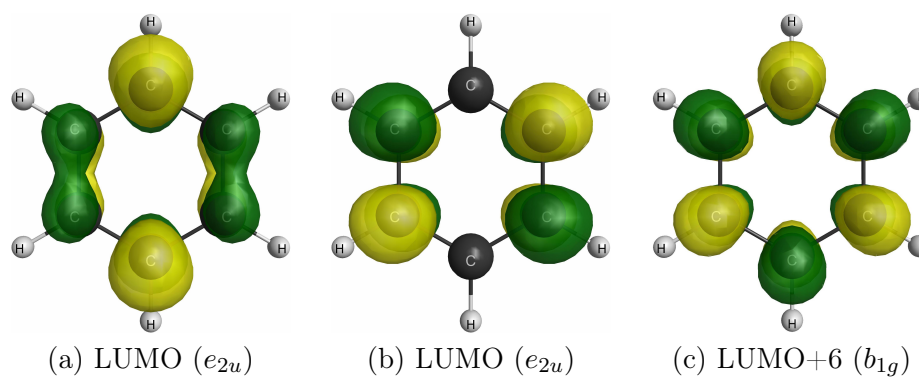


Figura 4.5: Representação gráfica do (a) e (b) LUMO (degenerado) (simetria e_{2u}), (c) LUMO+6 (b_{1g}) para o benzeno. As figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [?]

à piridina apresentar momento de dipolo elétrico (o valor calculado é 2,47 D), foi preciso levar em conta o efeito de longo alcance do potencial de dipolo na seção de choque fazendo uso do procedimento de Born *closure*. Foram utilizados l_{SMC} entre 3 e 6 para as energias de 2,0 a 10 eV. Como não há dados experimentais de seções de choque diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons por piridina, foram comparadas as SCDs calculadas com SCDs experimentais para o benzeno [74], para a pirimidina [12] e para a pirazina [75]. Na figura 4.6 são apresentadas representações para o benzeno, piridina, pirimidina e pirazina.

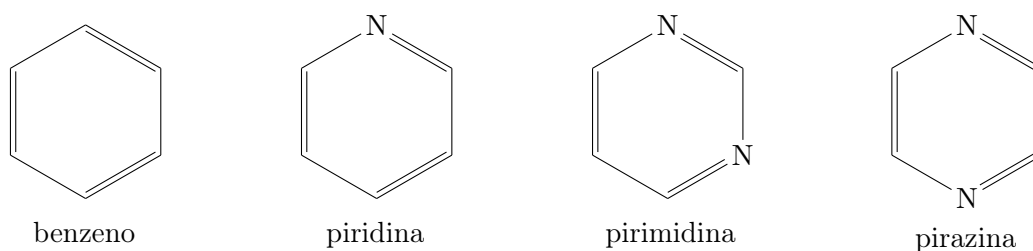


Figura 4.6: Representação esquemática das moléculas benzeno, piridina, pirimidina e pirazina.

Na figura 4.8 são apresentadas SCDs calculadas para o benzeno [76] e para a piridina, e experimentais para o benzeno [74], pirimidina [12] e pirazina [75], para as energias 15, 20 e 30 eV. As seções de choque calculadas são dadas na aproximação ET e foi usado o procedimento de Born *closure* para levar em conta o potencial de dipolo da piridina, em que foi usado $l_{SMC}=8$.

Da figura 4.7 percebe-se que no geral as SCDs não se alteram significativamente quando substituído um ou dois grupos CH do benzeno para formar a piridina ou a pirimidina e pirazina. A maior diferença entre as SCDs da piridina e das outras moléculas está a baixos ângulos de espalhamento. Isso é devido ao potencial de dipolo, incluído através do procedimento de Born *closure*. Para 6,0 eV percebe-se uma diferença maior entre as SCDs da piridina e das outras moléculas mesmo a ângulos maiores. Isso é devido ao fato de que no cálculo usado para gerar as SCDs a terceira ressonância da piridina

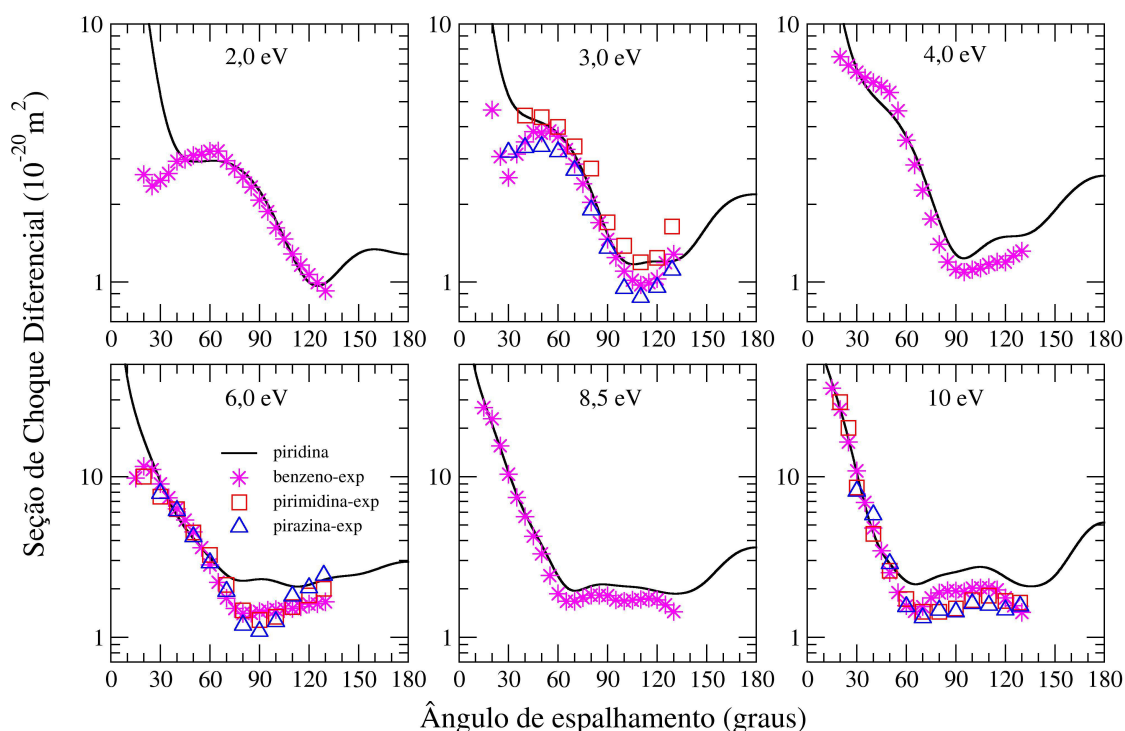


Figura 4.7: Comparação das seções de choque diferenciais calculadas da piridina e experimentais do benzeno [74], pirimidina [12] e pirazina [75].

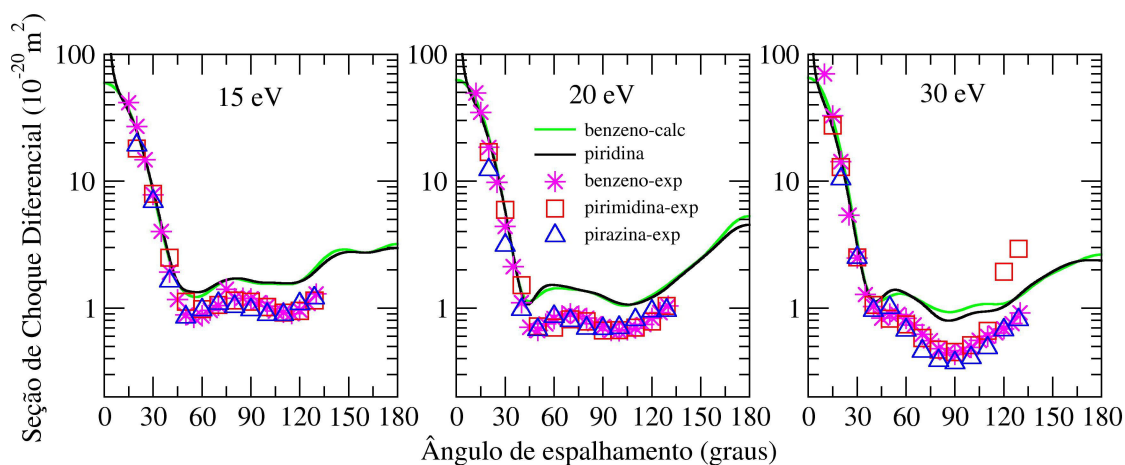


Figura 4.8: Comparação das seções de choque diferenciais calculadas do benzeno [76] e da piridina e experimentais do benzeno [74], pirimidina [12] e pirazina [75]. SCDs calculadas na aproximação ET.

está localizada em 5,8 eV. Para as energias de 10 eV (na figura 4.7), 15, 20 e 30 eV (na figura 4.8) as seções de choque calculadas e experimentais têm formatos similares, porém as calculadas tem maior magnitude. Isso ocorre pois nessas energias, a princípio, já não ocorreria apenas espalhamento elástico, como foi considerado neste trabalho. Já foi mostrado que ao incluir canais inelásticos no cálculo de espalhamento, a seção de choque diferencial diminui a magnitude, tendendo para o resultado experimental [77]. Ainda, da figura 4.8, percebe-se que a maior diferença entre resultados calculados para o benzeno e para a piridina se dá a baixos ângulos. Devido ao fato da piridina apresentar momento de dipolo, sua DCS aumenta fortemente em ângulos de espalhamento baixos. Já a SCD para o benzeno, que não possui momento de dipolo, não apresenta esse comportamento.

Capítulo 5

Considerações Finais

Nesta dissertação foram apresentadas seções de choque calculadas para a colisão de elétrons de baixas energias por halopirimidinas (2-bromo-, 5-bromo-, 2-cloro-, 5-cloro-, 2-iodo- e 5-iodopirimidina) e pela molécula piridina. Essas seções de choque foram obtidas na aproximação de núcleos fixos, utilizando o método Multicanal de Schwinger na sua versão implementada com pseudopotenciais, nas aproximações estático-troca e estático-troca-polarização. O objetivo principal do trabalho foi obter as posições das ressonâncias de forma para estes sistemas e compará-las com resultados experimentais, quando disponíveis na literatura.

Para as halopirimidinas era esperado obter três ressonâncias de natureza π^* e uma σ^* . Para as moléculas 2-bromo-, 5-bromo- e 2-cloropirimidina haviam resultados experimentais para a posição das ressonâncias. No geral, os resultados obtidos neste trabalho estão em bom acordo com os medidos por Modelli e co-autores [37]. Os autores mediram as posições em energia das ressonâncias em um experimento de espectroscopia de transmissão eletrônica. A primeira ressonância do tipo π^* , localizada na simetria A_2 , não foi verificada experimentalmente. Nos cálculos apresentados aqui ela apareceu em baixíssima energia (menor que 0,1 eV), consistente com a não observação desta no experimento. Para a segunda ressonância π^* , pertencente a simetria B_1 , e para a ressonância

σ^* , pertencente a simetria A_1 , foi obtido bom acordo com os resultados experimentais. Por exemplo, para a 2-bromopirimidina, os resultados experimentais apontam a ressonância π_2^* em 0,50 eV e os resultados contidos nesta dissertação apontam a formação desta em 0,52 eV. Já a ressonância σ^* foi verificada experimentalmente em 1,8 eV e, nos resultados calculados, ela foi determinada em 1,9 eV. Ambas demonstrando excelente acordo entre experimento e teoria.

Para uma descrição correta da terceira ressonância π^* , associada à simetria B_1 , das halopirimidinas (esta discussão também é válida para a piridina) é preciso algum cuidado extra. Em um trabalho pioneiro, Nenner e Schulz [39] mediram as posições das ressonâncias do benzeno e de uma série de azaderivados, incluindo a piridina e a pirimidina. Os autores hipotetizaram que a ressonância mais alta (π_3^*) seria uma mistura de ressonância de forma com ressonância de carço excitado. Recentemente, Winstead e McKoy [17, 18] confirmaram a existência dessa mistura para a pirazina, e mostraram que para uma correta descrição desta terceira ressonância π^* é preciso incluir na descrição do espalhamento estados excitado do alvo do tipo tripleto. Essa inclusão não é necessária para a descrição das duas primeiras ressonâncias, que são puramente de forma. Como as segunda e terceira ressonâncias das halopirimidinas (no caso da piridina são as primeira e terceira ressonâncias) estão localizadas na mesma simetria, é preciso algum cuidado para que ambas ressonâncias fiquem bem descritas. O procedimento adotado neste trabalho foi realizar um cálculo para a descrição de cada ressonância. Desta forma, a ressonância de mais baixa energia é bem descrita com um cálculo incluindo apenas excitações do alvo do tipo singleto e a ressonância de energia mais alta é descrita com uma conta em que também são incluídas excitações do tipo tripleto. Para exemplificar, tome a terceira π^* da 2-cloropirimidina: experimentalmente ela foi verificada em 3,85 eV, nos resultados calculados foram obtidos para a primeira conta (apenas com excitações singletos) 5,0 eV, uma diferença de aproximadamente 30%. Já com a segunda conta, a posição desta ressonância cai para 4,3 eV, correspondendo a apenas 11% de diferença

entre teoria e experimento.

Além das halopirimidinas estudadas experimentalmente por Modelli e co-autores [37], também foram realizados cálculos de espalhamento para a 5-cloropirimidina, 2-iodo- e 5-iodopirimidina. Para estas, não há resultados experimentais disponíveis na literatura. Para essas moléculas a ressonância π^* mais baixa se mostrou um pouco mais instável. Usando um critério de polarização similar ao adotado para as outras moléculas não foi possível obter a ressonância π_1^* . Usando uma relação empírica de escala retirada da referência [38], a π_1^* ficou estimada em 0,1 eV para a 5-cloropirimidina. Para as iodopirimidinas, foi preciso desenvolver uma relação empírica de escala que, embora tenha apontado as ressonâncias π_1^* de todas as halopirimidinas em energia maiores que as obtidas aqui, mostrou que todas estavam em energias próximas, indicando que as ressonâncias π_1^* para a 5-cloro- e para as iodopirimidinas foram supercorrelacionadas nos cálculos de espalhamento. De fato, devido ao estado da molécula alvo ser descrito na aproximação Hartree-Fock (sem correlação) e o tratamento da polarização ser de certa forma correlacionado, pode acontecer das ressonâncias aparecerem em energias muito abaixo do esperado, ou sequer nem aparecerem na seção de choque, quando esperadas em muito baixas energias. Pressuposta a existência da primeira ressonância π^* , foi realizado um novo cálculo para a simetria A_2 dessas três moléculas considerando menos configurações que no primeiro cálculo. Assim, este cálculo estaria um pouco menos correlacionado que o primeiro e seria esperado observar a ressonância, o que de fato aconteceu. Nas iodopirimidinas, a maior diferença para os outros sistemas se deu na ressonância σ^* que se tornou um estado ligado quando incluídos os efeitos de polarização. Com uma relação empírica de escala, essas ressonâncias foram estimadas com energias negativas, correspondendo portanto a estados ligados. Ainda, este resultado está em acordo qualitativo com os resultados experimentais para o iodobenzeno [68], em que foi estimada a ressonância σ^* em energia próxima de zero.

Finalmente, a piridina é obtida a partir do benzeno com um nitrogênio substituindo

um grupo C-H. Esta substituição muda a simetria molecular para C_{2v} (o benzeno pertence ao grupo de simetria D_{6h}), e o orbital de mais baixa energia do benzeno, que é degenerado, é dividido em duas componentes b_1 e a_2 . Devido ao primeiro orbital desocupado ter uma componente no nitrogênio, a primeira ressonância da piridina é localizada em mais baixa energia que a do benzeno, enquanto que a segunda fica aproximadamente na mesma energia. Além destas duas ressonâncias de natureza π^* , também é esperada uma terceira ressonância com caráter π^* . Os cálculos apresentados aqui apontam as ressonâncias em 0,9 eV, 1,33 eV e 5,1 eV, e são associadas as simetrias B_1 , A_2 e B_1 , respectivamente. Como dito acima, a terceira ressonância da piridina também apresenta um caráter misto, de forma que foram necessários dois cálculos para a simetria B_1 , um para descrever corretamente a primeira ressonância e outro para descrever a terceira ressonância (segunda da simetria B_1). Os resultados apresentados para esta molécula estão, no geral, em bom acordo com os resultados experimentais presentes na literatura. Modelli e Burrow [40] observaram as ressonâncias da piridina em 0,72, 1,18 e 4,48 eV. Enquanto que Nenner e Schulz [39], no mesmo trabalho já citado acima, observaram a formação das ressonâncias em 0,62, 1,2 e 4,58 eV. Também foram comparadas as seções de choque diferenciais calculadas para a piridina com SCDs experimentais para o benzeno, para a pirimidina e para a pirazina. Percebeu-se que a substituição de um ou dois grupos CH do benzeno por um N não gera grandes diferenças nas SCDs. Com os resultados obtidos para a piridina foi escrito um artigo que foi publicado recentemente na revista *Physical Review A* [78].

Referências Bibliográficas

- [1] M. A. Lieberman; A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing, 1a. ed.* John Wiley and Sons, 1994.
- [2] W. M. Huo; Y. K. Kim. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27(5):1225–1240, 1999.
- [3] H. Nishimura; W. M. Huo; M. A. Ali; Y. K. Kim. Electron-impact total ionization cross sections of CF₄, C₂F₆, and C₃F₈. *Journal of Chemical Physics*, 110(8):3811–3822, 1999.
- [4] B. Boudaïffa; P. Cloutier; D. Hunting; M.A. Huels; L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [5] J. Simons. How do low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA-strand breaks? *Accounts of Chemical Research*, 39(10):772–779, 2006.
- [6] F. Martin; P. D. Burrow; Z. L. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. DNA strand breaks induced by 0-4 eV electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6), 2004.
- [7] C. Winstead; V. McKoy; S. d’A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *Journal of Chemical Physics*, 127(8):085105, 2007.

- [8] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with DNA constituents. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(10-12):1258–1264, 2008.
- [9] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron collisions with gas-phase uracil. *Journal of Chemical Physics*, 125(17):174304, 2006.
- [10] C. Winstead; V. McKoy. Interaction of low-energy electrons with the purine bases, nucleosides, and nucleotides of DNA. *Journal of Chemical Physics*, 125(24):244302, 2006.
- [11] P. C. Dugal; H. Abdoul-Carime; L. Sanche. Mechanisms for low-energy (0.5-30 eV) electron-induced pyrimidine ring fragmentation within thymine- and halogen-substituted single strands of DNA. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(23):5610–5617, 2000.
- [12] P. Palihawadana; J. Sullivan; M. Brunger; C. Winstead; V. McKoy; G. Garcia; F. Blanco; S. Buckman. Low-energy elastic electron interactions with pyrimidine. *Physical Review A*, 84(6):062702, 2011.
- [13] Z. Mašín; J. D. Gorfinkiel; D. B. Jones; S. M. Bellm; M. J. Brunger. Elastic and inelastic cross sections for low-energy electron collisions with pyrimidine. *The Journal of Chemical Physics*, 136(14):144310, 2012.
- [14] A. Zecca; L. Chiari; G. García; F. Blanco; E. Trainotti; M. J. Brunger. Total cross sections for positron and electron scattering from pyrimidine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(21):215204, 2010.
- [15] D. B. Jones; S. M. Bellm; P. Limão-Vieira; M. J. Brunger. Low-energy electron scattering from pyrimidine: Similarities and differences with benzene. *Chemical Physics Letters*, 535(0):30 – 34, 2012.

- [16] J. R. Ferraz; A. S. dos Santos; G. L. C. de Souza; A. I. Zanelato; T. R. M. Alves; M.-T. Lee; L. M. Brescansin; R. R. Lucchese; L. E. Machado. Cross sections for electron scattering by formaldehyde and pyrimidine in the low- and intermediate-energy ranges. *Physical Review A*, 87:032717, 2013.
- [17] C. Winstead; V. McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine . *Physical Review Letters*, 98 (11):113201, 2007.
- [18] C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A*, 76(1):012712, 2007.
- [19] Z. Mašín; J. D. Gorfinkiel. Shape and core excited resonances in electron collisions with diazines. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204312, 2012.
- [20] T. C. Freitas; M. T. do N. Varella; R. F. da Costa; M. A. P. Lima; M. H. F. Bettega. Low-energy electron collisions with acetic acid. *Phys. Rev. A*, 79:022706, 2009.
- [21] T. C. Freitas; S. d'A. Sanchez; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. *Physical Review A*, 84(6):062714, 2011.
- [22] T. C. Freitas; M. A. P. Lima; S. Canuto; M. H. F. Bettega. Electron collisions with the CH₂O-H₂O complex. *Physical Review A*, 80(6):062710, 2009.
- [23] H. Hotop. Dynamics of low energy electron collisions with molecules and clusters. In L. G. Christophorou; J. K. Olthoff, editor, *Gaseous Dielectrics IX*, pages 3–14. Springer US, 2001.
- [24] L. Sanche. Role of secondary low energy electrons in radiobiology and chemoradiation therapy of cancer. *Chemical Physics Letters*, 474(1-3):1–6, 2009.
- [25] L. Sanche. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *European Physical Journal D*, 35(2):367–390, 2005.

- [26] H. Abdoul-Carime; M. A. Huels; F. Bruning; E. Illenberger; L. Sanche. Dissociative electron attachment to gas-phase 5-bromouracil. *Journal of Chemical Physics*, 113(7):2517–2521, 2000.
- [27] S. Deniff; P. Candori; S. Ptasinska; P. Limao-Vieira; V. Grill; T. D. Mark; P. Scheier. Positive and negative ion formation via slow electron collisions with 5-bromouridine. *European Physical Journal D*, 35(2):391–398, 2005.
- [28] Y. Zheng; D. J. Hunting; P. Ayotte; L. Sanche. Role of Secondary Low Energy Electrons in Concomitant Chemoradiation Therapy of Cancer. *Physical Review Letters*, 100(19):198101, 2008.
- [29] Z. Oparakubinska; Z. Lorkiewicz; W. Szybalski. Genetic Transformation Studies .2. Radiation Sensitivity of Halogen Labeled DNA. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 4(4):288, 1961.
- [30] M. M. Poggi; C. N. Coleman; J. B. Mitchell. Sensitizers and protectors of radiation and chemotherapy. *Current Problem in Cancer*, 25(6):334–411, 2001.
- [31] S. J. Adelstein. Merrill C. Sosman Lecture. The Auger process: a therapeutic promise? *American Journal of Roentgenology*, 160(4):707–713, 1993.
- [32] H. Abdoul-Carime; P. C. Dugal; L. Sanche. Damage induced by 1-30 eV electrons on thymine- and bromouracil-substituted oligonucleotides. *Radiation Research*, 153(1):23–28, 2000.
- [33] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24:2473, 1981.
- [34] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30:1734–1740, 1984.

- [35] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of local density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47:1111, 1993.
- [36] G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26:4199, 1982.
- [37] A. Modelli; P. Bolognesi; L. Avaldi. Temporary Anion States of Pyrimidine and Halopyrimidines. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(39):10775–10782, 2011.
- [38] S. W. Staley; J. T. Strnad. Calculation of the Energies of Pi-Asterisk Negative-ion Resonance States by the use of Koopman Theorem. *Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116–121, 1994.
- [39] I. Nenner; G. J. Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and N-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. *Journal of Chemical Physics*, 62:1747–1758, 1975.
- [40] A. Modelli; P. D. Burrow. Electron-Transmission Study of the Temporary Anion States of Substituted Pyridines. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 32:263–276, 1983.
- [41] A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [42] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [43] J. D. M. Vianna; A. Fazzio; S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [44] N. H. Morgon; K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.

- [45] C. J. Joachain. *Quantum collision theory*. North-Holland, 1975.
- [46] J. J. Sakurai; J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics, 2nd. ed.* Pearson, 1975.
- [47] J. Schwinger. *Physical Review*, 72:742, 1947.
- [48] M. H. F. Bettega. *Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais Local Density*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [49] M. T. do N. Varella. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. *Physicae*, 1:1741, 2000.
- [50] N. F. Lane. The theory of electron-molecule collisions. *Reviews of Modern Physics*, 52:29–119, 1980.
- [51] S. Geltman. *Topics in Atomic Collision Theory*. New York: Academic Press, 1969.
- [52] C. Winstead; V. McKoy. Electron collisions with nitrous oxide. *Physical Review A*, 57(5):3589, 1998.
- [53] W. J. Hunt; W. A. Goddard III. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3(6):414–418, 1969.
- [54] F. Kossoski. Espalhamento de Elétrons por Isômeros de C₂H₂Cl₂, C₄H₄N₂, C₃H₃NX (X=NH, O, S). Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2011.
- [55] F. Kossoski; M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from the aza-derivatives of pyrrole, furan, and thiophene. *The Journal of Chemical Physics*, 138(23):234311, 2013.
- [56] M. A. P. Lima; T. L. Gibson; K. Takatsuka; V. McKoy. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\Sigma_u^+$ state in H₂. *Physical Review A*, 30:1741, 1984.

- [57] F. Kossoski; T. C. Freitas; M. H. F. Bettega. Resonances in electron collisions with $C_2H_2Cl_2$ isomers. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(24):245201, 2011.
- [58] T. C. Freitas; M. H. F. Bettega. Scattering of low-energy electrons by C_2H_4O . *Physical Review A*, 79:042714, 2009.
- [59] R. Eisberg; R. Resnick. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1994.
- [60] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60(4):821–824, 1996.
- [61] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms. *Reviews of Modern Physics*, 45:378, 1973.
- [62] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45:423, 1973.
- [63] J. N. Bardsley; F. Mandl. Resonant scattering of electrons by molecules. *Reports on Progress in Physics*, 31:471, 1968.
- [64] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, 1994.
- [65] T. Sommerfeld; R. J. Weber. Empirical correlation methods for temporary anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(24):6675–6682, 2011.
- [66] M. W. Schmidt; K. K. Baldridge; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. H. Jensen; S. Koseski; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M. Dupuis; J. A. Montgomery. GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems. *Journal of Computational Chemistry*, 14:1347, 1993.

- [67] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 16:133, 1998.
- [68] J. K. Olthoff; J. A. Tossell; J. H. Moore. Electron attachment by haloalkenes and halobenzenes. *The Journal of Chemical Physics*, 83(11):5627–5634, 1985.
- [69] A. R. Lopes; S. d’A. Sanchez; M. H. F. Bettenga. Elastic scattering of low-energy electrons by nitromethane. *Physical Review A*, 83(6):062713, 2011.
- [70] S. d’A. Sanchez; F. Arretche; M. A. P. Lima . Low-energy positron scattering by CO₂. *Physical Review A*, 77(5):054703, 2008.
- [71] R. H. Huebner; R. N. Compton; H. C. Schweinler. Temporary Negative Ion Resonance of Pyridine. *Chemical Physics Letters*, 2(6):407, 1968.
- [72] A. Modelli. Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloroderivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:2923–2930, 2003.
- [73] A. Modelli; P. D. Burrow. Electron attachment to the aza-derivatives of furan, pyrrole, and thiophene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(26):5721–5726.
- [74] H. Cho; R. J. Gulley; K. Sunohara; M. Kitajima; L. J. Uhlmann; H. Tanaka; S. J. Buckman. Elastic electron scattering from C₆H₆ and C₆F₆. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(6):1019, 2001.
- [75] P. Palihawadana; J. P. Sullivan; S. J. Buckman; M. J. Brunger. Electron scattering from pyrazine: Elastic differential and integral cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204307, 2012.
- [76] M. H. F. Bettenga; C. Winstead; V. McKoy. Elastic scattering of low-energy electrons by benzene. *Jornal of Chemical Physics*, 112(20), 2000.

- [77] R. F. da Costa; M. H. F. Bettega; M. A. P. Lima; M. C. A. Lopes; L. R. Hargreaves; G. Serna; M. A. Khakoo. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. *Physical Review A*, 85:062706, 2012.
- [78] A. S. Barbosa; D. F. Pastega; M. H. F. Bettega. Shape resonances in the elastic scattering of slow electrons by pyridine. *Phys. Rev. A*, 88:022705, 2013.